ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 56.

DER GANZEN REIHE 351. BAND.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1918.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

OBERLIN COLLEGE LIBRARY

Quon Fd.
Nijhoff.
360+125.

WITHDRAWN
from
COLLEGE

Inhalt.

Vierte Folge. Band 56.

Neuntes Heft. Seite

1. Felix Ehrenhaft. Über die Teilbarkeit der Elektrizität . 1

Ausgegeben am 5. Juli 1918.

Zehntes Heft.

1. Felix Ehrenhaft. Die Photophorese. (Hierzu Tafel I—IV.). 81
2. Karl F. Herzfeld. Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale 133

Ausgegeben am 12. Juli 1918.

Elftes Heft.

1. Yngve Björnstahl. Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten 161
2. H. Dember und M. Uibe. Über die spektrale Polarisation des diffusen Sonnenlichts in der Erdatmosphäre 208

Ausgegeben am 23. Juli 1918.

Zwölftes Heft.

1. A. Landé. Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten 225
2. Franz Pauer. Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle 261

Ausgegeben am 2. August 1918.

Dreizehntes Heft.

1. O. Lehmann. Zur Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten 321
2. Gerhard C. Schmidt. Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. (Dritte Abhandlung.) 341
3. O. Hardtke. Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs 363

Seite

4. O. Hardtke. Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Schicht 383
5. G. Borelius. Prüfung der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität durch Messungen an Peltierwärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die letzteren nach einer neuen Methode . . 388

Ausgegeben am 22. August 1918.

Vierzehntes Heft.

1. Friedrich Kottler. Über die physikalischen Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie 401
2. Karl Uller. Elastische Oberflächen-Planwellen 468

Ausgegeben am 29. August 1918.

Fünfzehntes Heft.

1. M. v. Laue. Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle . . 497
2. Edgar Meyer und Hermann Schüler. Über die Entstehung der Kathodenstrahlen 507
3. S. Ratnowsky. Zur Theorie molekularer und inneratomarer Vorgänge 529

Ausgegeben am 10. September 1918.

Sechzehntes Heft.

1. J. Stark, O. Hardtke und G. Liebert. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie 569
2. J. Stark. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VIII. Neue im elektrischen Feld erscheinende Hauptserien des Heliums 577
3. G. Liebert. Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums 589
4. G. Liebert. Eine neue Heliumserie unter der Wirkung des elektrischen Feldes 610
5. A. Gockel. Beiträge zur Kenntnis von Farbe und Polarisation des Himmelslichtes 617

Ausgegeben am 20. September 1918.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I—IV. F. Ehrenhaft.

1918. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Über die Teilbarkeit der Elektrizität;* von *Felix Ehrenhaft.*

(Subventioniert von der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien aus der Erbschaft Czermak.)

Inhalt: *Formulierung der Meinungsunterschiede.* — § 1. Einleitung, p. 1. — § 2. Grundlegende Voraussetzungen, p. 3. — § 3. Abweichende, aus den stationären Steig- und Fallgeschwindigkeiten einzelner suspendierter Partikel im Schwerefelde und im elektrischen Felde gezogene Schlüsse, p. 5. — § 4. Über eine eventuelle „Loi des multiples entiers" in den Gasen, p. 27. — *Lösung der Meinungsunterschiede:* A. Absolute Atomistik. *α*) Mechanischer und statistischer Teil: § 5. Experimentelle Überprüfung a) an Metallen, p. 39; b) an Öl, p. 39; c) an nicht kugelförmigen Objekten, p. 41. — § 6. Über die Kugelgestalt und Dichte der beobachteten Partikel, p. 42. — *β*) Optischer Teil: § 7. Über das von den Partikeln senkrecht abgebeugte Licht (optische Größenbestimmung), p. 44. — § 8. Größenbestimmung an kleinerem Materiale, p. 49. — § 9. Weitere Beweise der Kugelgestalt, p. 54. — § 10. Die elektrischen Ladungen der Silberkügelchen; Ladungen der Kügelchen anderen Materiales (Öl), p. 57. — B. Relative Atomistik. § 11. Ist in der sogenannten „Loi des multiples entiers" in Gasen eine Gesetzmäßigkeit aufgefunden, welche positive Aussagen über die Natur der Elektrizität zu machen gestattet? p. 60. — C. § 12, Zusammenfassung, p. 69. — D. § 13, Schluß, p. 73. — Anhang: Methodik der Messungen, p. 75. — Protokolle der Messungen, p. 77.

Formulierung der Meinungsunterschiede.

§ 1. Einleitung.[1])

An der Wende des neunzehnten und zwanzigsten Jahrhunderts wurden die Anschauungen der Molekulartheorie auch

1) Nachfolgende Abhandlung wurde in den Jahren 1915 und 1916 ausgeführt und stellt das Ergebnis einer neuerlichen Überprüfung des gesamten Materials betreffend die experimentelle Bestimmung eines Elektronenwertes dar, das bis zum heutigen Tage in ca. 160 Abhandlungen von verschiedenen Autoren gegen und für meine Versuche und deren Deutung vorgebracht wurde.

Die Resultate dieser Abhandlung sind in mehreren Punkten von meinen Mitarbeitern und Schülern seither weiter ausgebaut und ergänzt worden; soweit diese Abhandlungen schon erschienen sind, werde ich an den bezüglichen Stellen auf diese verweisen.

für die Elektrizitätstheorie verwertet; der so entstandenen Elektronentheorie ist ihrer ursprünglichen Fassung die absolute Festlegung eines *unteilbaren* Atoms der Elektrizität bei einer bestimmten Größe eigentlich fremd gewesen.[1]) Diese enge Fessel haben ihr erst später Deutungen aus dem Erscheinungsbereiche der Experimentalphysik und namentlich der Radioaktivität angelegt.[2])

Die Elektronentheorie selbst ist diesen beiden Wissenschaften zunächst Führerin gewesen. Dann aber versuchten diese Wissenschaften Wege zu weisen, welche das Wesen der Elektrizität und der Materie, das „substantielle, nicht mehr teilbare Elektron", ergründen sollten. Je näher man aber einem solchen Ziele kommen will, um so strengeren logischen Forderungen müssen die Gedankenreihen genügen bzw. die Versuche umso präziser untereinander übereinstimmen, damit so weitgehenden Schlüssen Berechtigung zuerkannt werden kann.

Es dürfte jedoch heute bereits allgemein anerkannt sein, daß zum Urteile über Existenz oder Nichtexistenz des Elektrons, zur Identifizierung des Elektrons mit einem nicht mehr teilbaren „elementaren Quant" in einer bestimmten Größe und dessen „Materialisierung", von den bisherigen nur mehr gewisse Wege begangen werden dürfen.

Wenn der Versuch der Individualisierung des Elektrizitätsatoms der Erfahrung standhalten soll, so dürfen Ladungen, die kleiner sind als dieses als kleinstes postulierte Quant nicht existieren und es muß sich dieses Atom an einzelnen, substantiellen Trägern oder für sich allein und einzeln finden lassen. Wahrhaft kritische Untersuchungen werden daher alle jene Wege meiden, auf welchen man das Elektron nur

---

1) Vgl. A. H. Lorentz, Grundlagen der Elektronentheorie. Enzykl. d. mathem. Wissensch. V (2), Heft 1, p. 151ff.

2) Es sei gleich hier vorweggenommen, daß aus den Zusammenstellungen, die der Wiener Akademie der Wissenschaften (Sitzungsberichte Mai 1910, p. 866, Taf. I), und dem Königsberger Naturforschertag (1910) vorlagen, hervorgeht, daß bis zum Zeitpunkte (1909/10), der Experimentalphysik die Festlegung eines solchen Quantes bei einer bestimmten Größe *nicht* gelungen war. Von dieser Zeit rühren die Meinungsunterschiede her, welche die nachfolgende Studie behandelt; ob und inwieweit die Festlegung eines Elektronenwertes bis heute gelungen ist, soll aus dieser Studie hervorgehen.

aus der Gesamtwirkung einer großen Anzahl von als Elektrizitätsatome gedeuteten Ladungen zu erkennen vermeinte (Mittelwertsmethoden), und insbesondere alle jene unter ihnen, in welchen die Elektronengröße nur durch Hypothesen über die Massen ihrer substantiellen Träger erkauft werden konnte. Denn in allen diesen Gebieten ist die Einzelbestimmung des erwarteten Elektrizitätsatoms heute noch ein Desideratum, der Weg verlockend, vielleicht teilweise auch gangbar, aber noch nicht beschritten.

Dagegen gelang es, jene Versuche, welche zum Ausspruche führten, daß das Ion im Gase identisch gleich dem Ione in der Flüssigkeit sei und welcher eigentlich die Hauptstütze des Versuches einer quantitativen Festlegung des Elektronenwertes vom Standpunkte der Erfahrungsphysik aus hätte werden sollen, so zu vervollkommnen, das an *einzelnen* möglichst kleinen Probekörpern Ladungen gemessen werden konnten. Diese Methode war bald allen anderen voraus, weil sie die Bestimmung sowohl der Masse des einzelnen materiellen Trägers als auch seiner Ladung in möglichst voraussetzungsloser Weise gestattet (Einzelbeobachtung am Einzelträger).

§ 2. Grundlegende Voraussetzungen.

Zunächst sei hierzu jenes Fundament der wenigen Voraussetzungen aufgestellt, dessen Bestehen *alle* Autoren anerkennen; es ist in nachfolgenden Thesen enthalten:

1. Die gemessenen und allen Schlüssen zugrunde liegenden Geschwindigkeiten der Partikel sind die stationär gewordenen gleichförmigen Endgeschwindigkeiten, welche die Partikel bei der Bewegung im widerstehenden Mittel unter dem Einfluß konstanter *äußerer* Kräfte annehmen. Die Zeit bis zur Erreichung dieser Endgeschwindigkeit ist gegen die sonst in Betracht kommenden Zeiten unendlich klein.

2. Die Geschwindigkeit eines Partikels ist der äußeren Kraft proportional. Diese Voraussetzung führt zu dem ersten Ansatze über die Kräftemessung und deren Vergleich

$$(1) \qquad \mathfrak{v} = B\mathfrak{P},$$

worin B den reziproken Widerstand, die Beweglichkeit des Partikels, seine Geschwindigkeit bei der treibenden Kraft $\mathfrak{P} = 1$ bedeutet.

3. Die Kraft $\mathfrak{P}$, welche im elektrischen Felde auf das Partikel (den Probekörper) ausgeübt wird, ist wie im makroskopischen elektrostatischen Felde gleichzusetzen einem Produkte

$$\mathfrak{P} = e\,\mathfrak{E}\,; \tag{2}$$

hierin bedeutet e eine vom elektrischen Zustande des Probekörpers abhängige skalare Größe, die Ladung desselben, um deren Bestimmung es sich in dieser Studie handeln wird.

Die Feldstärke $\mathfrak{E}$ des Feldes, in welchem der Probekörper bewegt wird, ist vom Probekörper und dessen Ladungszustand unabhängig. In unserem Falle handelt es sich stets um homogene elektrostatische Felder in Plattenkondensatoren der gebräuchlichen Versuchsanordnungen.

4. Die Reibung, die ein geladenes Partikel bei seiner Bewegung im Gase erfährt, ist bei den vorliegenden Versuchen unabhängig von der Ladung des Partikels; die mittlere Fallgeschwindigkeit eines Partikels bleibt z. B. dieselbe, ob das Partikel hochgeladen oder ungeladen ist.

5. Der die Beschaffenheit eines Probekörpers charakterisierende Ladungszustand ist so lange ein durchaus stabiler, als der Probekörper keinen Bereich eines leitfähig gemachten Gases passiert. Ein solcher leitfähiger Bereich kann zwischen den Platten des Kondensators nach Abstellung der Ursachen, welche die Leitfähigkeit des Gases bewirkt hatten, nur dann aufrechterhalten werden, wenn zu dieser Zeit kein elektrisches Feld vorhanden ist. Im anderen Falle werden alle wahren Elektrizitätsmengen wegen ihrer im Vergleich zum Teilchen viel größeren Beweglichkeit so rasch aus dem Felde geführt werden, daß dem zwischen den Platten des Kondensators befindlichen Probekörper die Möglichkeit nicht gegeben wäre, von einer solchen Ladung getroffen zu werden.[1]) Das Teilchen trägt also eine konstante Ladung. Spontane Umladungen, sofort bemerkbar, kommen außerordentlich selten vor.

Daher gelingt es ohne weiteres, ein mit einer Elektrizitätsmenge e geladenes Partikel von der Größe 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-6}$ cm Radius oft stundenlang im elektrischen Felde steigen und im

1) Insbesondere sei an Versuche über die Zeitdauer erinnert, welche nötig ist, um eine Auf- oder Abladung des z. B. photoelektrisch empfindlichen Teilchens zu bewirken (Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte). E. Meyer, W. Gerlach, A. F. Joffé.

Schwerefelde fallen zu lassen, ohne daß eine Ladungsänderung des Partikels eintritt.

Die Voraussetzungen 1 bis 5 sind experimentell verifiziert.

Schließlich kommen derzeit nur *zwei* Fälle für die Erörterung einer Atomistik der Elektrizität in Betracht; der eine, daß die Elektrizität *überhaupt* nicht atomistisch ist, der andere, daß sie *atomistisch* ist und als solche *aus lauter gleichen positiven und negativen Quanten* besteht, die, wenn sie z. B. in gleicher Zahl vorhanden sind, sich neutralisieren.

Andere Möglichkeiten werden ausgeschlossen.

§ 3. Abweichende Schlüsse aus den stationären Steig- und Fallgeschwindigkeiten im Schwerefelde und im elektrischen Felde.

Es sollen nunmehr jene Schlüsse und Widersprüche einander gegenübergestellt werden, welche sich aus der Messung der stationären Steig- und Fallgeschwindigkeit von Metall- oder Flüssigkeitsteilchen im homogenen elektrischen Felde oder im Gravitationsfelde allein ergeben; von allen Autoren wird für diese Partikel Kugelgestalt und als deren Dichte die des kompakten Materiales vorausgesetzt.

Die in den Ergebnissen liegenden Unterschiede treten am schärfsten in den Untersuchungen des Verfassers[1]) und

1) Hr. R. A. Millikan hat in einer in den Phil. Mag. 6. Nr. 199. 1917 erschienenen Abhandlung einleitend mitgeteilt: „Professor Ehrenhaft und seine Schüler begannen 1914 eine Reihe von Resultaten zu publizieren, die, obgleich durch eine Modifikation meiner Methode erhalten, mit den von mir gefundenen Resultaten ganz unvereinbar wären.“ Diese Bemerkung ist, soweit sie historischen Inhaltes ist, unrichtig. Dieselbe sowie die historisch irrtümlichen Bemerkungen dieses Autors in diesen Annalen 50. p. 730—734. 1916 nötigen mich, auf die Frage der *historischen Aufeinanderfolge* der *Messung* und *Berechnung* kleiner Elektrizitätsmengen auf einzelnen Probekörpern zurückzukommen. Die chronologische Aufeinanderfolge ist nachfolgende: F. Ehrenhaft: „Eine Methode zur Messung der elektrischen Ladung kleiner Teilchen zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums“. Anzeiger d. Wiener Akad. Nr. 7. 4. März 1909. — Derselbe: „Über die kleinsten meßbaren Elektrizitätsmengen“. Zweite vorläufige Mitteilung. Anzeiger d. Wiener Akad. Nr. 10. p. 118—120. 21. April 1910. — Derselbe: „Über die Messung von Elektrizitätsmengen, die die Ladung des einwertigen Wasserstoffions oder Elektrons zu unterschreiten scheinen“. Anzeiger d. Wiener Akad. Nr. 13. p. 215—219. 12. Mai 1910.

Um einer Bemerkung R. A. Millikans (l. c. 1916) zu begegnen, führe ich ausdrücklich an, daß die Anzeiger der Wiener Akademie der Wissenschaften acht Tage nach der Sitzung bereits gedruckt erscheinen.

R. A. Millikans hervor; es wird daher am richtigsten sein, die Schlüsse dieser beiden einander gegenüberzustellen und die Resultate der anderen Autoren fallweise mit in Diskussion zu ziehen.

Ferner F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **119.** (IIa) p. 815—866. Mai 1910. — Derselbe: „Über eine Methode zur Messung usw.", Physik. Zeitschr. **11.** Juli 1910. p. 619—630 u. 11. Sept. 1910. 940—949. (Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Königsberg 1910.) — R. A. Millikan, „Das Isolieren eines Ions, eine genaue Messung der daran gebundenen Elektrizitätsmenge und die Korrektion des Stokesschen Gesetzes. Physik. Zeitschr. **11.** p. 1097—1109. Dezember 1910.

Erst in dieser Abhandlung ist die sogenannte Öltröpfchenmethode von Millikan beschrieben. Dieselbe erschien im ausführlichen Texte in Phys. Rev. **32.** Nr. 4. p. 349—397. April 1911.

Die Einzelteilchenmethode wurde also zuerst von mir im vorzitierten Anzeiger vom 4. März 1909 mitgeteilt; daselbst habe ich die Ladung einzelner Metallteilchen durch Messung deren vertikaler Fallgeschwindigkeit im Schwerefelde und durch Messung der horizontalen Komponente in einem elektrischen Felde am Einzelteilchen erschlossen. Die Bemerkung Millikans (diese Annalen **50.** p. 733. 1916), man könne bei horizontalem Felde die Ladung einzelner Teilchen nicht erschließen, ist irrig. Denn durch die Festlegung der beiden Komponenten ist die Ladung des Einzelteilchens ebenfalls bestimmt. Vgl. u. a. K. Przibram, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **121.** (IIa) p. 959. 1912.

Im vorzitierten Anzeiger vom 21. April 1910 ist übrigens auch das vertikale elektrische Feld von mir besprochen; es werden in diesem die Unterschreitungen des Elektrons nachgewiesen, wobei sowohl die Messungen wie auch die Berechnungen am Einzelteilchen vorgenommen werden.

Mein Anzeiger vom März 1909 fällt also zeitlich vor alle anderen Abhandlungen, insbesondere auch vor Millikans Abhandlung in Phil. Mag. **19.** Nr. 110. p. 221. Februar 1910. (Angezeigt in Phys. Rev. **29.** p. 560—561. Dezember 1909), in welcher Millikan nach H. A. Wilsons Methode Wassertröpfchen im elektrischen Felde schwebend hielt und sodann deren Fallgeschwindigkeit gemessen hat. Aber auch ohne meinen Anzeiger vom Jahre 1909 ist Millikan nicht in der Lage, aus dieser Wassertröpfchenarbeit eine Priorität zu deduzieren, wie er dies nun plötzlich (l. c. p. 731. 1916) in Abänderung seines bisherigen Standpunktes versucht. Denn diese Wassertröpfchenarbeit Millikans enthält noch dieselbe Unvollkommenheit wie eine meiner dieser Wassertröpfchenarbeit Millikans zeitlich vorausgegangene (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 118 (IIa). p. 321—330. März 1909), da in diesen Untersuchungen von beiden Autoren wohl an Einzelteilchen — zuerst von mir an metallischen, nachher von Millikan an Wassertröpfchen — gemessen wurde, von beiden Autoren aber unbegründete Mittelwertsbildungen der an *verschiedenen* Teilchen vorgenommenen Messungen gebildet wurden.

Der Verfasser präzisierte seinen Standpunkt etwa folgendermaßen: *Man müsse untersuchen, ob ein Elektron in der bisher von der Theorie statuierten Größenordnung bestehe*; der

---

Daß Millikan in dieser Wassertröpfchenarbeit noch Mittelwerte verschiedener Tröpfchen bildete, gibt er (l. c. p. 733. 1916) mit den Worten zu „Hätte ich den Wert e für jede einzelne Beobachtung ausgearbeitet, und dann den Mittelwert genommen, so wäre das Resultat notwendigerweise auch dasselbe gewesen". Daß aber diese Behauptung unrichtig ist, habe ich schon 1910 in den Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. sowie am Königsberger Naturforschertage bewiesen, woselbst ich gezeigt habe, daß Millikan nicht etwa die an *denselben* Tröpfchen gemessenen Werte mittelte, sondern solche *verschiedener* Tröpfchen (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 119 (IIa). p. 825 u. 828. 1910).

Es ist also die Bemerkung Millikans (l. c. p. 733. 1916) unrichtig, daß er dabei nicht anders verfahren sei, als man z. B. bei Messung einer *Länge* tut, wenn man genau dieselbe Messung verschiedene Male wiederholt und dann den Mittelwert nimmt, nur um die Fehler beim Ablesen der Meßinstrumente zu verringern; sondern er hat, um in seinem Bilde weiterzusprechen, auf eine konstante bestimmte „Länge" eines Maßstabes aus Messungen an *verschiedenen* als gleich lang vorausgesetzten Längen (d. i. Elektronenladungen) geschlossen, ein Verfahren, das offenkundigerweise unzutreffend ist, weil eben der wichtigste Punkt, die Gleichheit der verschiedenen Längen, nicht nachgewiesen ist. Das Verfahren der Bestimmung der Ladung des Einzelteilchens ist also erst richtig durchgeführt, wenn an *demselben* Teilchen sowohl die Messung der beiden Komponenten im elektrischen und im Schwerefelde wie auch die Berechnung der Ladung für *dasselbe* Teilchen vorgenommen wird. Dies habe zuerst ich in meinen vorzitierten Anzeigern und Abhandlungen ausgeführt. Erst in diesen habe ich die Einzelwerte aus Millikans Wassertröpfchenarbeit zusammengesucht (vgl. Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 119. (IIa) p. 825. 1910) und auf die grundlegenden Irrtümer hingewiesen, die in den Mittelwertsbildungen gelegen waren; denn es stellte sich damals unter anderem z. B. heraus, daß Millikan einem Wassertröpfchen, welchem ein Einzelwert 15,59 elektrostat. Einh. zukam, ein *dreifaches* elementares Quant zuschrieb, während er bei einem anderen Wassertröpfchen dem Werte 15,33 ein *vierfaches* elementares Quant zuschrieb.

Die erste Durchführung von Messung und Berechnung der Ladung von Einzelteilchen ist also in meinem vorzitierten Anzeiger vom 9. März 1909 richtig erkannt und beschrieben gewesen und im Anzeiger vom 21. April 1910 sowie in den vorzitierten Abhandlungen *vor* Millikans Abhandlungen enthalten gewesen.

Aus dem gesamten Tatbestande geht also hervor, daß das Prinzip der Messung und Berechnung der Ladung des Einzelteilchens bereits *vor* Millikan vom Verfasser nicht nur richtig erkannt, sondern auch

Gedanke war nahegelegt durch die von ihm ausgeführte Messung und Berechnung der elektrischen Ladung eines Einzelteilchens.

Kleinste Elektrizitätsmengen wären auf Körpern kleinster Kapazität zu erwarten; daher müsse man solche als Probekörper wählen. Wenn man Fragen über die Konstitution der Elektrizität behandeln wolle, müßten zur sicheren Fundierung der erhaltenen Ergebnisse die verwendeten Probekörper, die Träger der Ladungen, von möglichst großer chemischer Stabilität und Definiertheit sein; dazu wären die verdampften Edelmetalle in inerten Gasen vorzugsweise geeignet.

Da der Verfasser möglichst kleine Konduktoren als Träger zu gewärtigender kleiner Elektrizitätsmengen für zweckmäßig hielt, schien ihm zu ihrer Darstellung zunächst die rein mechanische Zerteilung des kompakten Materials nicht ausreichend; er baute also ein Verfahren zur Feinverteilung solcher Materialien in Gasen aus.

Die Bestimmung der Größe und damit auch der Ladung eines Einzelteilchens durch direkte mikroskopische Messung ist in dieser Größenordnung, welche durch die äußersten Hilfsmittel moderner, hochaperturiger, optischer Systeme gerade

---

durchgeführt wurde. Mit dieser Methode erhielt ich von allem Anfange an Unterschreitungen des elementaren Quantes und auch Abweichungen von den Vielfachen desselben, bevor Millikan aus dieser Methode Übereinstimmungen mit dem Elektron zu deduzieren versucht hatte. Die Unrichtigkeit der einleitenden Bemerkungen Millikans im Phil. Mag. 6. Nr. 199. 1917 folgt daraus von selbst.

Es soll ferner in Millikans Annalenarbeit p. 731. 1916 heißen: statt Phil. Mag. 19. p. 219. 1900 richtig Phil. Mag. 19. p. 209. 1910. Ebenso soll es in H. Fletcher, bei Feststellung der historischen Aufeinanderfolge von Millikans und meinen Arbeiten bei der Zitierung derselben Abhandlung richtig heißen: Phil. Mag. 19. p. 209. 1910 statt irrtümlich 19. p. 209. 1909.

Ferner sei mir die Bemerkung gestattet, daß ich die Erzeugungsweise der Metallpartikel nicht von Hrn. de Broglie (Compt. rend. 1908) übernommen habe, wie dies Millikan angibt, sondern daß ich solche Körperchen schon 1907 (Wiener Akademieberichte 114. (IIa) p. 1175. 1907) erzeugt hatte, als ich an diesen die Brownsche Bewegung in Gasen erkannte. Irrig ist ferner die Mitteilung Millikans (l. c. p. 737. 1916), daß ich bis zum Jahre 1914 nur das einmalige Heben und Senken der Partikel durchgeführt hätte; vgl. z. B. Physik. Ztschr. 12. p. 98. 1911.

noch sichtbar zu machen ist, teils nicht mehr möglich, teils würde sie höchste Aperturen und damit so kleine Objektabstände der zu untersuchenden Partikel von der Frontlinse des optischen Systems verlangen, daß die erwähnten stationären Geschwindigkeiten durch die sehr nahe Wand (Frontlinse des Mikroskopobjektives oder Fensterchen) gestört würden. Er wurde so zunächst zu jenem indirekten Verfahren der Größenbestimmung der Probekörper genötigt, das den Untersuchungen zur Begründung des Elektronenwertes im Mittelwerte nach J. J. Thomson und H. A. Wilson zugrunde lag. Von diesem wurden also die Beziehungen zwischen Fallgeschwindigkeit und Teilchengröße (Widerstandsgesetze) übernommen.

Mit Rücksicht auf die Kleinheit der Teilchen führte er die entsprechenden Korrekturen an diesen Gesetzen für die Bewegungen in Gasen ein; das heranzuziehende Gesetz (die Auswahl unter den Widerstandsgesetzen von Stokes-Cunninghamscher Art)[1]) muß aber nach seiner Ansicht durch selbständige, mit der Frage nach der atomistischen Konstitution der Elektrizität nicht zusammenhängende Prinzipien und Versuche fundiert werden; bei dieser Auswahl darf vor allem die Frage nicht maßgebend sein, ob das herangezogene Gesetz zu einem erwarteten Elektronenwerte führt oder nicht; das Gesetz muß durch davon unabhängige Experimentaluntersuchungen begründet sein (vgl. Knudsen-Weber, Mc Keehan). Für Kugeln, deren Radien a mit der mittleren freien Weglänge l vergleichbar sind, kämen die Definitionen der Beweglichkeit B von Cunningham in Betracht.

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{1{,}63\,\frac{l}{a}}{f + 2\,(1-f)}\right]. \tag{3}$$

Hierin ist μ der Koeffizient der inneren Reibung und f das Verhältnis der Anzahl der elastischen zu den gesamten Zusammenstößen der Kugel mit den Gasmolekeln.

Dieses Gesetz ist von der Bauart

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left\{1 + A\frac{l}{a}\right\}, \tag{4}$$

worin A im Falle $f = 0$ (alle Stöße unelastisch) 0,815, im Falle $f = 1$ (alle Stöße elastisch) 1,63 zu setzen wäre; je nach Größe

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) 83. p. 357.

der Gleitung der Molekeln an der Oberfläche des Partikels wäre A in diesen Grenzen gelegen. Ein weiteres Korrektionsglied käme aber in Betracht, wenn die freie mittlere Weglänge der Molekeln des umgebenden Gases sehr groß gegen den Kugelradius a ist. Hier tritt das empirisch ermittelte Gesetz von M. Knudsen und S. Weber ein.[1])

$$(5) \qquad B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + 0{,}683\frac{l}{a} + 0{,}354 \cdot \frac{l}{a} e^{-1{,}245\frac{a}{l}}\right];$$

l ist eine Länge, deren Wert der freien mittleren Weglänge der Gasmolekeln nach O. E. Meyer entspricht. Sowohl die experimentellen Untersuchungen von Knudsen-Weber als auch jene von Mc Keehan[2]) bestätigen ein Gesetz der Stokes-Cunninghamschen Art nahe $f = 0$.

Auf Grund optischer und mikroskopischer Beweise der Kugelgestalt und der metallischen Oberfläche der verdampften und kondensierten Metallteilchen, die im Dunkelfelde mit der Apertur 0,8 beobachtet werden und im direkten Lichte bei Einbettung in Immersionsöl mit der Apertur 1,8 noch aufgelöst werden können, sowie unter Voraussetzung der Dichte des kompakten Materials kam der Verfasser zu den folgenden Schlüssen:

Es sind die Ladungen, welche von Einzelpartikeln in Gasen getragen werden, aller möglichen Werte bis in die Größenordnung 10^{-11} elektrostat. Einh. und darunter fähig.

An den Partikeln treten durch plötzliche Änderung der stationären Steiggeschwindigkeiten erkennbare Variationen ihrer Ladungen auf, die nur kleinen Bruchteilen eines bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. von der Theorie statuierten, kleinsten Quantes entsprechen.

Der vermuteten atomistischen Natur der Elektrizität entspringende bevorzugte Ladungen sind *nicht* vorhanden. Sonstige häufiger auftretende Ladungen sind Folgeerscheinungen der jeweiligen Versuchsumstände und ändern sich mit diesen. Es ist wohl ein Partikel einer bestimmten Kapazität (Größe) im allgemeinen fähig, verschiedene Ladungen anzunehmen, und kann höher oder weniger, positiv oder negativ aufgeladen sein; es kann auch ungeladen sein oder scheinen,

1) M. Knudsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. 36. p. 981. 1911.
2) L. W. Mc Keehan, Physik. Ztschr. 12. p. 707. 1911.

d. h. Ladungen tragen, die auch mit der Präzision solcher Versuche nicht mehr nachweisbar sind. *Im Mittel aber nehmen die Ladungen der Konduktoren mit der Kapazität ihrer Träger ab.*

Die von ihm durch besondere Hilfsmittel (Verdampfung, kolloidale Zerstäubung) erreichte Feinverteilung der Materie stellt Materieteilchen von Größenordnungen dar, die noch sehr weit von der sogenannten molekularen Größenordnung entfernt sind und ebenso sind die von diesen Materieteilchen getragenen Elektrizitätsmengen noch nicht in einer Größenordnung, welche als unteilbar und atomistisch bezeichnet werden könnte.

Untersuchungsmethoden solcher Art können über die Natur der Elektrizität überhaupt nichts Positives aussagen; die Elektrizität kann atomistisch und substantiell sein, oder sie kann auch eine Eigenschaft, ein Zustand der Materie sein.

Als positiver Schluß ergibt sich vielmehr nur, daß eine untere Grenze für die Teilbarkeit der Elektrizität in der von der Theorie statuierten Größe $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. nicht gefunden wurde, sondern daß noch erheblich kleinere Elektrizitätsladungen niedrigerer Größenordnung nachweisbar sind.

Ergänzend bemerkt der Verfasser besonders, daß auch er seiner Meinung nach die kleinsten existierenden Ladungen noch nicht erreicht habe. Durch Verfeinerung der Versuchsmittel, durch Erhöhung der Präzision, lasse sich die Konstatierung kleinerer Elektrizitätsmengen auch noch in niedrigere Größenordnungen verschieben. Bereits in diesem Stadium stünden die Versuche des Autors mit einer etwaigen These von einer unteilbaren Elektronenladung bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. in offenem Widerspruche, nicht aber mit einer atomistischen Theorie der Elektrizität überhaupt (vgl. Einleitung).[1])

Wohl aber müsse *behauptet werden, daß die elektrische Ladung sich in den den Versuchen zugänglichen Bereichen stets teilbar erweise.*

Zur Charakterisierung der Präzision der Versuche gibt der Verfasser an, daß nach dem von ihm eingeschlagenen Verfahren noch Kräfte bis in die Größe 10^{-11} Dyne gemessen

---

1) Über die aus den Umladungen eines Partikels sowie über die aus dem Vergleiche verschiedener Partikel möglichen Schlüsse wird in § 4 noch berichtet werden.

2) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **16**. p. 952. 1915.

werden, also z. B. Materieteilchen bis zu 10^{-16} g Masse gewogen werden können.

Diese Methode sei demnach viel allgemeiner anwendbar und nicht bloß auf das erörterte Spezialgebiet beschränkt.[1])

Um eine Schätzung der Kleinheit der Kräfte zu geben, sei erwähnt, daß in den bekannten Versuchen Lebedews über den von der Lichtstrahlung ausgeübten Druck noch Kräfte der Ordnung $8 \cdot 10^{-5}$ Dyne zur Untersuchung gelangten. Diese Methode ist also 10 Millionen mal unempfindlicher als die des Verfassers.

Einen weiteren Vergleich gibt die Spektralanalyse; sie gestattet bekanntlich, noch 10^{-10} g Natrium nachzuweisen.

Den gegenteiligen, u. a. von R. A. Millikan vertretenen Standpunkt könnte man etwa folgendermaßen übersichtlich darstellen: Ist es möglich, die Deutung der aus experimentell bestimmten Steig- und Fallgeschwindigkeiten errechneten Ladungen einzelner kleiner Ölkügelchen im Sinne eines Beweises der atomistischen Struktur der Elektrizität in Gasen zu führen? Insbesondere stellte sich Millikan die Frage, ob die so erhaltenen Werte in Übereinstimmung mit dem von der Theorie als unteilbar statuierten Elektrizitätsatome bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. stehen oder nicht.

Zur experimentellen Erforschung dieser Frage genüge es, Flüssigkeiten — z. B. Öl — mit einem einfachen Zerstäuber, mechanisch zu Tröpfchen zu zerreißen, welche unter den bei den Versuchen obwaltenden Umständen nicht verdampfen, und mit einem Fernrohre beobachtend an einzelnen derselben die Ladung zu messen.

Die Frage lautet nunmehr: Kann man alle Ladungen verschiedener solcher Tröpfchen[1])

$$e^{(1)},\ e^{(2)},\ e^{(3)} \ldots e^{(i)} \ldots e^{(m)}$$

und alle möglichen Ladungen, die jeweils dasselbe Teilchen annehmen kann, also

$$e_1^{(1)},\ e_2^{(1)} \ldots e_1^{(i)} \ldots e_\nu^{(i)} \ldots e_1^{(m)} \ldots e_\nu^{(m)}$$

als Vielfache einer Elementarladung darstellen, so zwar, daß

---

1) Dabei wollen wir mit dem oberen Index ein bestimmtes Teilchen, mit dem unteren eine auf ihm hervorgerufene Ladung bezeichnen.

$$\begin{aligned} e_i^{(1)} &= n_i^{\,1}\,\varepsilon, \\ e_i^{(2)} &= n_i^{\,2}\,\varepsilon, \\ &\vdots \\ e_i^{(\nu)} &= n_i^{\,\nu}\,\varepsilon \end{aligned}$$

oder auch, daß alle möglichen Differenzen solcher Ladungen

$$e_i^{(\nu)} - e_\mu^{(\nu)} = n_{i\mu}^{\,\nu\nu} \cdot \varepsilon$$

werden, wenn die n ganze Zahlen und die ε stets die gleiche Elektrizitätsmenge von ca. $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. bedeuten?

Bei der Auswahl unter den möglichen in § 8 p. 9 u. 10 besprochenen Beziehungen, welche aus der Fallgeschwindigkeit der Ölpartikel unter Voraussetzung der Kugelgestalt und der Dichte der kompakten Masse deren Größe zu bestimmen gestatten, sind *nicht* die dort erörterten Gesichtspunkte der von einem erwarteten Elektronenwerte unabhängigen experimentellen Verifizierung maßgebend, sondern es wird der Faktor

$$A = \frac{1{,}63}{f + 2(1 - f)}$$

jeweils so bestimmt, daß alle Ladungen und Differenzladungen einen gemeinsamen gleichen Teiler ε, das Elektrizitätsatom, aufweisen.[1])

Die Berechtigung dieses Verfahrens wird in zwei Umständen gefunden:

1. daß sich nach Ansicht dieser Autoren auf diesem Wege ein gemeinsamer Teiler und dieser zu $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. ergäbe und

---

1) Vgl. diesbezüglich A. Schidlof und Mlle. Murzynowska Arch. de sc. phys. et nat. Genève, Nov.—Dez. 1915.

„C'est là manifestement le point le plus faible de la méthode de Millikan et il serait à souhaiter que le rayon a puisse être déterminé par un moyen plus direct, mais on n'a pas encore trouvé jusqu'à ce jour une méthode plus précise pouvant servir de contrôle." „Quelle que soit d'ailleurs la loi utilisée il faudra déterminer les coefficients empiriques qu'elle renferme, ce qu'on ne peut faire qu'en admettant à priori l'existence de la charge élémentaire, rendue très vraisemblable par la vérification de la loi des multiples entiers (vgl. diesbezüglich §§ 4, 21 dieser Abhandlung) pour chaque goutte à part."

2. daß dieses zunächst graphisch durchgeführte Quantierungsverfahren für *alle* Partikel eines Materials mit *einer* durch diese Versuche selbst implizit festgelegten Konstanten *A allein*[1]) gelinge, welches immer die gemessenen, voneinander je nach Größe der getragenen Ladungen eines Partikels abweichenden Steiggeschwindigkeiten und durch die variierende Größe des Kugelradius verschiedenen Fallgeschwindigkeiten sein mögen.

Das weitere Verfahren Millikans[2]) ist nur seiner äußeren Form nach von diesem ersten verschieden und dem grundsätzlichen Inhalte nach dasselbe wie das erste.

Auch seine allerneueste Veröffentlichung[3]) enthält keinen neuen, über den Inhalt der älteren Abhandlungen hinausgehenden Gesichtspunkt.

Da die nicht unterschreitbare Ladung des unteilbaren Atoms der Elektrizität sich unter allen Umständen zu $e = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. ergebe, hält sich dieser Autor zufolge seiner Versuche zu den nachfolgenden Schlüssen berechtigt: „daß alle elektrischen Ladungen, wie sie auch hervorgerufen sein mögen, genaue vervielfachte Zahlen einer bestimmten elementaren Elektrizitätsmenge sind oder, mit anderen Worten, daß eine Ladung anstatt regelmäßig über die Oberfläche einer geladenen Kugel verbreitet zu sein, eine bestimmte granulierte Form hat, d. h. daß sie aus einer ganz bestimmten Anzahl gleicher Körner oder Elektrizitätsatome besteht, welche über die Oberfläche des geladenen Körpers verstreut sind".

„Daß somit die Resultate die Gültigkeit der Behauptung erweisen, daß der scheinbare Wert des Elektrons im allgemeinen keine Funktion des Halbmessers des Tröpfchens ist, von dem es gefangen wurde."[4])

„Daß die Luftionen, ob positiv oder negativ, diese elementare Ladung haben, daß die atmosphärischen Ionen genaue

1) Nach Millikans Angaben fügen sich nur die ersten vier und die letzten sechs, die kleinsten und die größten Kügelchen dem allgemeinen Gesetze nicht; die einen weil sie zu klein, die anderen weil sie zu groß seien. Vgl. Physik. Zeitschr. 11. p. 12. 1910.

2) R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 14. p. 736. 1913.

3) R. A. Millikan, Phil. Mag. 34. Nr. 199. 1917.

4) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. 50. p. 766. 1916.

vielfache Zahlen dieser Ladung zeigen, d. h. daß die Valenzphänomene auch in der Gasionisation hervortreten."

Daß damit „ein ganz allgemeiner Beweis für die Ansicht geliefert ist, daß alle elektrischen Ladungen, entweder an Ionen oder an größeren Körperchen, Isolatoren oder Leitern, einfach eine Sammlung elementarer elektrischer Körperchen oder Atome und diese alle einwertig sind".

„Daß des Autors Experimente den allgemeinsten und unanfechtbarsten Beweis für den atomistischen Aufbau der Elektrizität liefern."

Die einander derartig entgegengesetzten Resultate der beiden Autoren drängen die Frage auf: Welche Nachweise lassen sich für die Richtigkeit der Behauptungen des einen oder des anderen oder der beiden Autoren erbringen?

Zu ihrer Beantwortung muß zunächst untersucht werden:

1. Ob die Widerstandsgesetze von der Art der in § 3 zitierten verläßliche Resultate geben.

2. Im zutreffenden Falle ist an Metallteilchen sowie Flüssigkeitströpfchen der Nachweis der für die Anwendbarkeit der Widerstandsformeln notwendigen Kugelgestalt der Probekörper zu führen und zu untersuchen, ob die Dichte derselben mit derjenigen der kompakten Masse der Probekörper (des Metalles bzw. Öles) identisch ist.

3. Sodann muß mit verläßlichen Widerstandsgesetzen und richtigen Dichten die Frage untersucht werden, ob nur Ladungen auftauchen, die mit dem von der Theorie postulierten Elektrizitätsatom verträglich sind und ob alle Differenzladungen sich tatsächlich als ganzzahlige Vielfache dieses Atoms in allen Gültigkeitsbereichen von 1 und 2 darstellen lassen; ferner ob z. B. die Abweichungen von den Vielfachen eines kleinsten Quantes größer sind als zu gewärtigende Versuchsfehler oder ob die Versuche bloß mit solcher Präzision ausgeführt werden können, daß die beobachteten Ladungen das vermeintliche Elektrizitätsatom darstellen würden, so daß die durch Division aus diesen errechneten Einheitsladungen, wie sie von manchen Autoren zur Grundlage der Beweisführung gemacht werden, bereits Aussagen beinhalten, welche jenen Rahmen überschreiten, der durch die Versuchsgenauigkeit festgelegt ist.

Die Versuche verschiedener Autoren, die Widersprüche zunächst durch Beurteilung der Widerstandsgesetze allein zu

lösen, trugen, wie man heute bereits klar ersieht, eher zur Steigerung als zur Lösung der Differenzen bei.

Eine theoretische Untersuchung M. Reinganums[1]) brachte ebensowenig eine befriedigende Lösung wie eine experimentelle E. Regeners[2]); denn wie seither schon gezeigt wurde, weisen z. B. die Resultate Regeners durchaus nicht jene Übereinstimmung auf, die nach Millikan zu erwarten gewesen wäre.

Selbst wenn man sich dazu verstehen wollte, in der z. B. von Regener an Ölkügelchen gemessenen und mit Millikans Widerstandsgesetz zu $5{,}87 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. errechneten Ladung eine „Einheitsladung" zu erblicken, und wenn man auch einen größeren Faktor A im Widerstandsgesetze so auswählen könnte, daß dieser Wert wieder auf $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. reduziert würde, so bleibt noch immer die Schwierigkeit, wie man die höheren, unter Zugrundelegung desselben A errechneten Ladungswerte als Multipla von $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. darstellen soll.

Es wäre somit die Alternative vorhanden:

Entweder können die Versuche überhaupt nicht so genau geführt werden; dann ist Regeners *Resultat* mit dem Millikans diskrepant, weil die Präzision der Millikanschen Angaben unerklärlich ist, oder die Methode ist außerordentlicher Präzision fähig; dann muß man entscheiden, ob diese von Regener erhaltenen Abweichungen vom postulierten Elektronenwerte reell und in der Natur begründet sind. In diesem Falle wäre die *Deutung* Regeners mit der Millikans diskrepant.

Eine solche Abweichung von 4,7 auf $5{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. mag auf den ersten Blick geringfügig erscheinen; die Wichtigkeit der Frage, ob diese Abweichung reell ist, wird sofort erkennbar, wenn man an die Repartition höherer Ladungen nach Einheitsladungen, d. h. an die Errechnung des Elementarwertes aus hohen Ladungen durch arithmetische Teilung auf viele und gleiche Teile (Division durch hohe Zahlen) schreitet.

Regener fand außerdem die von Ehrenhaft angegebenen Abweichungen vom Elektronenwerte und wesentliche Unter-

---

1) M. Reinganum, Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 1025. 1910.
2) E. Regener, Physik. Zeitschr. 12. p. 135. 1911.

schreitungen auch an Edelmetallpartikeln wieder und suchte sie hier durch Annahme oxydierter Silberpartikel zu erklären.

Dieser Hypothese standen zunächst Verfassers Messungen in vollkommen getrocknetem Stickstoff entgegen; daher kann an eine Oxydation des Goldes und Silbers in reinem Stickstoff füglich nicht gedacht werden.

Noch widerspruchsvoller gestaltete sich die Frage durch Experimentaluntersuchungen von E. Roux[1]), der ein und dasselbe Schwefelkügelchen zuerst in Luft und sodann in einer Flüssigkeit herabfallen ließ und aus den beiden gemessenen Fallgeschwindigkeiten ein Widerstandsgesetz ermittelte. Die Versuche von Roux zeigen also einen wesentlichen Fortschritt in der Unabhängigkeit der Behandlung der Fallgesetze von der Frage der Größe der Elektronenladung.

Auf diese Weise wurde Roux auf „Elementar-Ladungen" bei $4{,}1 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. geführt; die damit entstandene Diskrepanz zu Millikans Wert von $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. wurde am Quantenkongresse 1911 erörtert und harrt noch heute ihrer Lösung.

Auch K. Przibrams umfangreiche Versuche an Kondensationsprodukten um Nebelkerne, Substanzen mit nicht definierten Dichten, konnten zur Lösung der aufgeworfenen Frage nichts Entscheidendes beitragen, weil sich in seinen Untersuchungen zu der in der Wahl der Größe A des Widerstandsgesetzes gelegenen Unsicherheit noch eine zweite für die Wahl der Dichte der beobachteten Partikel gesellte.

An Tröpfchen mit definierter Dichte (Triäthylamin-Chlorhydrat) fand dieser Autor aber beispielsweise die Ladungen $4{,}02$, $5{,}99$, $7{,}63$, $11{,}85$, $17{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh., d. h. Werte, die sich durch keine Modifikation des Faktors A im Widerstandsgesetze als Vielfache *einer* Ladung in der erwarteten Größenordnung darstellen lassen.[2])

Wir kommen auch hier zu einer ähnlichen Alternative wie auf Grund der Regenerschen Untersuchungen.

In einem neuen Lichte erschienen die Fragen, als in den Kreis dieser Betrachtungen Folgerungen aus der Einstein-

1) E. Roux, Ann. de chimie et phys. p. 69. 1913.

2) K. Przibram, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 121. p. 949. 1912.

Smoluchowskischen Theorie der Brownschen Bewegung von E. Weiss[1]) einbezogen wurden.

Auf Grund dieser Theorie läßt sich die vorhin definierte Beweglichkeit eines Partikels zu

$$B = \frac{N}{2RT}\bar{\lambda}^2 \tag{6}$$

bestimmen, worin λ^2 eine für die Brownsche Bewegung des Partikels charakteristische Größe, das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat des Partikels in irgend eine Richtung zufolge seiner Brownschen Bewegung bedeutet.[2])

Somit ergeben die Gleichungen (7) aus der unter alleiniger Wirkung der Schwere gemessenen Fallgeschwindigkeit v_f und der Steiggeschwindigkeit v_s, wie sie unter Einfluß des dem Schwerefelde entgegengesetzt gerichteten elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ beobachtet wird,

$$(7)\quad \begin{cases} mg - e\mathfrak{E} = \frac{1}{B} v_s, \\ mg = \frac{1}{B} v_f, \end{cases} \quad \text{oder} \quad (7a)\quad \begin{cases} Nmg - Ne\mathfrak{E} = \frac{v_s}{\lambda^2} 2RT, \\ Nmg = \frac{v_f}{\lambda^2} 2RT, \end{cases}$$

die Größen Nmg und Ne direkt.

Zur Erlangung dieses Resultates ist keine Voraussetzung über Form und Dichte des Probekörpers notwendig.

Auch an Gebilden, für welche die Voraussetzungen 2 (p. 15) sichtlich unerfüllt sind, müßten sich, wenn die Theorie der Brownschen Bewegung zutreffend ist, richtige Werte für Nmg und Ne aus den Beobachtungen errechnen lassen. Ergäbe sich insbesondere der so erhaltene Wert Ne mit der Ladung des Grammäquivalents aus der Elektrolyse tatsächlich übereinstimmend, so wäre hierin eine interessante Gesetzmäßigkeit zu erblicken, welche eine atomistische Theorie der Elektrizität im Sinne der Identität der Ionen in Gasen und Flüssigkeiten rechtfertigen könnte.

Zum Vergleiche der Resultate der beiden Methoden nach Widerstandsgesetz und Brownscher Bewegung betrachten wir zunächst die rein mechanistische Seite der Bestimmung der *Gewichte* der Partikeln.

---

1) E. Weiss, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 120. p. 1021. 1911.

2) Hierin bedeutet N die Loschmidtsche Zahl, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur.

Eine *gebräuchliche* Loschmidtsche Zahl N vorausgesetzt[1]), formulieren sich die divergierenden Resultate aus diesen beiden Methoden folgendermaßen:

Aus den Versuchen mit Metallpartikeln sind die auf Grund der Brownschen Bewegung errechneten Gewichte der Kügelchen stets größer als jene, die sich unter Voraussetzung der Kugelgestalt und Dichte aus demselben Zahlenmateriale unter Zugrundelegung eines Widerstandsgesetzes der Stokes-Cunninghamschen Art ergeben,

$$m\,g_{\text{Widerstandsgesetz}} < m\,g_{\text{Brown}},$$

denn die Beweglichkeit aus der Theorie der Brownschen Bewegung ergibt sich bei den Metallpartikeln stets kleiner als jene, welche unter Aufrechterhaltung von Voraussetzung 2 (p. 15) aus den Widerstandsgesetzen folgt. Auf Grund dieser Tatsachen hielt sich J. Perrin[2]) auf dem Quantenkongresse 1911 berechtigt, seinen Ausspruch, es handle sich bei den Metallpartikeln wahrscheinlich nicht um Kugeln, sondern um schwammartige, unregelmäßige Gebilde, die bei ihrer Bewegung eine viel größere Reibung im Gase besitzen, zu wiederholen.

Der Möglichkeit, die Unstimmigkeiten mit Perrin als behoben zu betrachten, wenn man die Voraussetzungen 2 als nicht erfüllt ansieht, stehen mehrere Umstände entgegen:

Zunächst hatte Verfasser die Kugelgestalt und den metallischen Charakter der Partikel nachgewiesen; aus der Diskussion[3]) Sommerfeld-Ehrenhaft war hervorgegangen, daß nur sehr große Abweichungen von der Kugelgestalt imstande wären, die weitgehenden Widersprüche zwischen dem vermuteten Elektron und dem erhaltenen Resultate zu erklären. E. Weiss hatte die Silberpartikel durch einen elektrischen Ofen bei 1350° C Temperatur durchgesandt; die so geschmolzenen Silbertröpfchen erstarrten nach Verlassen des Ofens wieder, so daß schwer eine von der sphäroidalen Form abweichende angenommen werden konnte, und trotzdem erhielt

1) Wir wählen hier $N = 60{,}6 \cdot 10^{22}$, eine Zahl, welcher auf Grund der Ladung des Faraday ein elektrisches Elementarquantum von $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. entsprechen würde.

2) J. Perrin, Rapport et discussion de la Réunion tenue à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911.

3) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. 11. p. 950. 1910.

Weiss wieder die gleichen Widersprüche zur vermuteten Elektronenladung.

Wenn auf dem Quantenkongresse 1911 sich trotz alledem die Meinung durchsetzen konnte, daß die Unstimmigkeiten durch Fallenlassen der Voraussetzungen 2 (p. 15) behoben würden, so konnte dies nur auf eine weitere, bestechende Konsequenz dieser Annahme zurückgehen, welche sich eröffnet, wenn wir nunmehr auch die elektrischen Ladungen der Partikel in den Kreis der Erörterung ziehen.

E. Weiss vertrat nämlich die Ansicht, daß die Berechnung nach der Brownschen Bewegung an Silberpartikeln Zahlenwerte für $N.e$ ergäbe, welche von denjenigen aus der Elektrolyse nur um 6 Proz. abweichen und daß diese Berechnung insbesondere keine Zahlen geliefert habe, welche kleiner seien als der aus der Elektrolyse gefundene Wert für die Valenzladung; selbst Weiss gibt zu, daß es ihm nicht gelang, die bei den Versuchen errechneten höheren Ladungswerte als Multipla des Wertes $N.e$, also als $1 \times N.e$, $2 \times N.e$, ... $n \times N.e$ darzustellen.

Die nach Stokes-Cunningham errechneten Werte ergaben nach wie vor kleinere Ladungen als die Elektronenladungen. Das alleinige Fallenlassen der Voraussetzungen 2 könnte also auf den ersten Blick zwei Diskrepanzen beseitigen:

1. Die Abweichung der beiden Beweglichkeiten voneinander und
2. die Unterschreitungen der Elektronenwerte.

Auf Grund dieser Tatsachen könne man, urteilt Perrin, nicht zwei Anomalien von einer derartigen Tragweite ohne weiteres gelten lassen, wenn sie durch eine naheliegende Erklärung zu beheben sein.

Die unmittelbare Fortsetzung der in dieser Richtung geführten Untersuchungen bestätigte aber einerseits erneut die Diskrepanz zwischen den beiden Beweglichkeiten an Goldpartikeln[1]); andererseits aber fanden sich auch hier Werte von $N.e$ vor, die kleiner waren als die Ladung des Grammäquivalents.

War schon damit die Möglichkeit genommen, *beide* Anomalien durch Fallenlassen von Voraussetzung 2 zu beheben, so wurde schließlich durch Verfasser der Hypothese Perrins

1) D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 46. p. 282. 1914.

der Boden völlig entzogen; denn derselbe wies die Kugelgestalt durch Mikrophotographien von Gold, Silber, Quecksilberpartikeln einschließlich der Radien $6—7 . 10^{-6}$ cm, d. h. bis zu jenen Partikelgrößen, welche den Ladungsmessungen zugrunde lagen, nach[1]) und erwies damit, daß auch die zweite Anomalie nicht im Sinne Perrins gelöst werden kann.

Ferner zeigte er, daß die Abweichungen der Beweglichkeiten nach den Widerstandsgesetzen und nach der Brownschen Bewegung auch an Quecksilberkugeln, bei welchen doch die Kugelgestalt dieser Tröpfchen füglich nicht bezweifelt werden kann, fortbestehen und daß ferner aus beiden Beweglichkeiten weitgehende Unterschreitungen des Elementarquantums resultieren.

Er belegte seine Messungen durch Mikrophotographien von Quecksilberkügelchen einschließlich jener Größenordnung, aus welcher Schlüsse über die Ladungen gemacht wurden, insbesondere auch solcher, welche die Meßapparatur passiert hatten und darnach in einem Immersionsöltröpfchen aufgefangen worden waren und wies die metallische Oberfläche dieser Kügelchen nach.

Schließlich ging D. Konstantinowsky[1]) zur Untersuchung von Gold- und Quecksilberkugeln über, die noch um eine Größenordnung kleiner waren, so daß sich an diesen bereits die selektive Eigenfarbe des von ihnen abgebeugten Lichtes bemerkbar machte.

Die für diese Größenordnung möglichen Nachweise der Kugelgestalt wurden erbracht. Die Abweichungen in den Resultaten, wenn man einerseits der Berechnung die Widerstandsgesetze für den Fall von Kugeln im widerstehenden Mittel zugrunde legt, andererseits aus den Abweichungen zufolge der Brownschen Bewegung rechnet, wurden noch bedeutender als in den bisherigen Messungen; es setzte sich nach den Resultaten). Konstantinowskys die Divergenz der beiden Rechnungsarten auch in dieser Größenordnung fort.

Der Grund für diese Unstimmigkeit könne nicht in den Widerstandsgesetzen liegen, weil die von ihnen vorausgesetzte Kugelgestalt durch die erbrachten Nachweise sichergestellt sei;

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 123. p. 53. 1914.

2) D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 46. p. 262. 1914.

andererseits wurde nachgewiesen, daß die Brownsche Bewegung in Gasen tatsächlich den Charakter einer ungeordneten Bewegung habe; es könne also die große Unstimmigkeit der Berechnung aus der Brownschen Bewegung nicht am sogenannten $\sqrt{t}$-Gesetze liegen. Es müsse folglich der Faktor

$$k = \frac{N}{2RT}$$

möglicherweise zufolge des vorausgesetzten Theorems der Äquipartition oder auch aus anderen Gründen für ein solches Teilchen eine Modifikation erheischen. Die Ladungen der Kügelchen zeigen aber auch in dieser Größenordnung noch das vom Verfasser dieser Schrift vermutete weitere Abnehmen der Ladung mit dem Radius der Träger, da es gelänge, Ladungen von 50—200 Teilen des Elementarquantums zu isolieren, je nachdem man das von Millikan oder von Roux-Perrin herangezogene Widerstandsgesetz zur Grundlage nehme.

Sämtliche überhaupt konstatierte Ladungen erweisen sich als kleine Bruchteile des Elektrons, wobei die Fehler und Vernachlässigungen der Berechnung und Beobachtung für den Sinn der Resultate nicht in Betracht kämen. Wenn auch die Resultate aus der Brownschen Bewegung zu große Werte vortäuschten, sei immerhin auch nach dieser Berechnungsweise noch die Existenz von Werten $N \cdot e$ sichergestellt, die zehnmal kleiner wären als die Ladung des Grammäquivalents.

Schidlof-Karpowicz und Targonski zogen diese Resultate an Quecksilberkugeln erneut in Zweifel, weil nach ihrer Ansicht chemisch reine Quecksilberkugeln starke Massenabnahme zeigen, also — wie die Autoren meinten — stark verdampfen oder weil sich die Oberfläche der Quecksilberkugeln bei der Bewegung im Gase abreibe (mittlere Geschwindigkeit der Quecksilberkugeln im Gase ca. $1 \cdot 10^{-2}$ cm/sec), während die Resultate des Verfassers diese Massenveränderung der Quecksilberkugeln nicht aufweisen. In einer Reihe von Abhandlungen kam Schidlof schließlich zu dem Ergebnisse[1]):

Mechanisch zerstäubte Quecksilbertröpfchen hätten veränderliche Masse (verdampfen) und in gewissen Fällen „veränderliche Dichte oder Gestalt". An solchen Partikeln lasse

1) A. Schidlof, Physik. Zeitschr. **16**. p. 372. 1915.

sich wenigstens angenähert ein Elementarquantum in der von der Theorie postulierten Größenordnung feststellen. Die Beweglichkeit nach Stokes-Cunningham und die aus der Brownschen Bewegung kämen in annähernde Übereinstimmung.

Dagegen stellen elektrisch zerstäubte Quecksilberpartikel Körper von „unveränderlicher Masse, Dichte und Gestalt" dar (verdampfen nicht); die Beweglichkeiten nach Stokes-Cunningham und aus der Brownschen Bewegung seien ungleich und Ladungen, welche nur einem Bruchteile der Elektronenladung entsprächen — Subelektronen —, wären vorhanden.

Daher sei letzteres Material für solche Bestimmungen nicht brauchbar, sondern nur ersteres zu verwenden. Die Tatsachen blieben aber damit in Widerspruch, daß Roux und viele andere Autoren, so auch neuerdings Millikan, an durch Verdampfung hergestellten oder mechanisch zerstäubten Quecksilbertröpfchen beobachtet hatten, daß solche bei den für Ladungsbestimmungen obwaltenden Verhältnissen ebenso wie die von Ehrenhaft erzeugten Quecksilberkugeln *nicht* verdampfen, so daß die Folgerungen Schidlofs keine Berechtigung hatten.

Die Unveränderlichkeit der Masse kleiner Quecksilberkügelchen, selbst bei viel intensiverer Bestrahlung und bei tausendmal stärkeren Bewegungen, als sie bei den Versuchen zu Ladungsbestimmungen in Betracht kommen, wies Verfasser[1]) zunächst auf mikrophotographischem Wege bis in die Größenordnung $7 \cdot 10^{-6}$ cm Radius nach; die von ihm geäußerte Ansicht, daß die rasch verdampfenden Tröpfchen Schidlofs ein leicht flüchtiges Material, etwa um Quecksilberkerne bei der Expansion kondensierte Nebelteilchen gewesen sein müßten, klärte überdies die merkwürdigen Beobachtungen Schidlofs über die Abnahme der Massen und die Zunahme der Dichten seiner Einzelpartikeln zwanglos auf.

Als weiteres Argument führte Verfasser an, daß eine optische Anordnung, wie sie das von Schidlof benutzte Fernrohr (Apertur ca. 0,05) darstellt, nach der Beugungstheorie des Lichtes in ca. 20 cm Abstand vom Objekte, wie dies Schidlofs Versuchsanordnung entspricht, keinesfalls noch Partikel von der Größenordnung unterhalb der Wellenlänge

1) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. 15. p. 955. 1914; 16. p. 227. 1915.

des Lichtes noch wahrzunehmen gestattet, wie sie Schidlof damit beobachtet zu haben glaubte; die Partikel müßten also tatsächlich viel größer gewesen sein.

Dagegen kann man die Grenze der Leistungsfähigkeit des optischen Systems Schidlofs näherungsweise schätzen und aus dieser sowie aus der Fallgeschwindigkeit der kleinen Kügelchen $\frac{0{,}285}{60}\frac{cm}{sec}$ die Dichte der von Schidlof als Quecksilber angesehenen Tröpfchen zu 1,4 berechnen. Dieses Resultat sowie die rasche, von Schidlof beobachtete Verdampfung, die im getrockneten Stickstoff noch schneller vonstatten ging, weise eben darauf hin, daß es sich um Kondensationsprodukte leicht flüchtigen Materials, um Kerne handeln müsse; das Verhalten dieser Kondensationsprodukte sei von Przibram bereits erforscht und zeige gerade die typischen Erscheinungen, wie sie Schidlof beschrieben habe.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß auch A. F. Joffe in seiner umfangreichen russischen Originalabhandlung[1]) Ladungsmessungen an Hg-Kügelchen vorgenommen und dabei Werte im Intervall

$$3 \cdot 10^{-11} \text{ bis } 2 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

erhalten hat. Eine andere als seine — nach meiner Ansicht — wenig befriedigende Erklärung, daß Quecksilber für die Bestimmungen des Elementarquantums nicht passe, wurde nicht gegeben.

All diese Unstimmigkeiten wurden bestätigt, als F. Zerner[2]) daran ging, das Millikan-Fletchersche Beobachtungsmaterial sowie auch das ihrer Schüler von diesen Gesichtspunkten aus einer Revision zu unterziehen. So wurden Versuchsergebnisse an Ölpartikeln, deren Ladungen Millikan und Fletcher auf Grund der Widerstandsgesetze berechnet und mit dem Elementarquantum als übereinstimmend gefunden hatten, nach der Brownschen Bewegung verwertet und umgekehrt für Ladungen anderer Partikeln, welche nach der Theorie der Brownschen Bewegung normale $N.e$ ergeben hatten, die Berechnung nach den Widerstandsgesetzen durchgeführt; in beiden Fällen resultierten Abweichungen

1) A. F. Joffe, Der elementare photoelektrische Effekt, Petersburg 1913, Buchdruckerei Stasiulewicz.

2) F. Zerner, Physik. Zeitschr. 16. p. 10. 1915; 17. p. 165. 1916.

von dem in der Theorie postulierten Werte des Elementarquantums und insbesondere auch Werte, die erheblich kleiner waren als $4 . 7{,}10^{-10}$ elektrostat. Einh.

Fletcher versuchte darauf durch eine Umberechnung eines Partikels die Unstimmigkeiten zu beheben.[1])

Er legte dieser Berechnung anstatt der Einsteinschen Formel eine von ihm korrigierte theoretische Formel zugrunde, mit welcher er den richtigen Wert des Elementarquantums wieder zu finden vermeinte. Diese Korrektur an der Formel Einsteins wurde aber von Schrödinger[2]), v. Smoluchowski[3]) und Konstantinowsky[4]) als irrig erkannt, so daß die auf ihrer Grundlage gezogenen Schlüsse nicht bündig waren. Es wurden also mit theoretisch unrichtigen Formeln Elementarquanta um $4{,}7 . 10^{-10}$ elektrostat. Einh. ermittelt.

Durch Schrödingers Erörterungen wurde eine Schätzung der Fehler gewonnen, welche den nach der Brownschen Bewegung erschlossenen Werten anhaften; so ist z. B. die von Millikan gemessene und nach den Widerstandsgesetzen von Stokes-Cunningham berechnete Ladung eines Partikels, das seinerzeit zur Grundlage der Behauptung gedient hatte, die Schwankungen in den vom Verfasser gefundenen Ladungen wären durch die Brownsche Bewegung ihrer Träger vorgetäuscht, bei einem Werte von $^2/_3$ des von der Theorie postulierten Wertes von $N . e$ bloß mit einem Fehler von ± 20 Proz. behaftet.

Diese Beobachtung sowie die an anderen Öltröpfchen der Beobachter Millikan und Fletcher ergaben nach der Theorie der Brownschen Bewegung verwertet kleinere Ladungen als nach den Widerstandsgesetzen.[5])

Im Gegensatze zu ihren seinerzeitigen Angaben in den Originalpublikationen, in welchen sie die *besonderen* Vorsichtsmaßregeln zur Ausschließung jedes Staubes beschrieben hatten, erklärten Millikan und Fletcher *nachträglich* jene Ölpartikel, deren Ladungen sie seinerzeit nach der Brownschen Bewegung berechnet und mit derjenigen der Elektronen

---

1) H. Fletcher, Physik. Zeitschr. **16**. p. 316. 1915.
2) E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. **16**. p. 289. 1915.
3) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **16**. p. 318 u. 375. 1915.
4) D. Konstantinowsky, Physik. Zeitschr. **16**. p. 369. 1915.
5) Vgl. F. Zerner, l. c.

übereinstimmend gefunden hatten, die aber später von Zerner auf Grund der Widerstandsgesetze neu berechnet worden waren und dabei kleinere und vom Elektron abweichende Ladungswerte aufwiesen, als Staubpartikel.

Die Beobachtungen Eyrings[1]) in Fletchers Laboratorium ergaben aber weiteres Material zur Feststellung des Widerspruches der beiden Beweglichkeiten an Öltröpfchen und der Abweichung von der Elementarladung der nach den Widerstandsgesetzen errechneten Ladungen.

Es scheint, daß diese Unstimmigkeiten schließlich durch die Feststellungen von Schidlof und Targonski[2]), welche Millikans Versuche an Öltröpfchen in verdünnten Gasen mit einer diesem Autor im Prinzipe nachgebildeten Versuchsanordnung (Fernrohr Apertur 0,15)[3]) wieder aufnahmen, nicht vermindert wurden. Es ergaben sich häufig Ladungswerte, z. B. 3,3, 5,5, 6,7 . 10^{-10} elektrostat. Einh., die durch den Gegensatz zu den von Millikan angegebenen auffallen. Die Autoren suchen die Erklärung dieser Unstimmigkeiten in verunreinigenden Staubteilchen, welche die Dichte der Öltröpfchen so weitgehend variieren sollen, daß derartige Abweichungen möglich wären.

Der Verfasser vorliegender Studie hatte in solchen Fragen schon früher die Meinung vertreten, daß man die Berechtigung der einen oder anderen Methode der Berechnung nicht vom Standpunkte der erhaltenen Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung mit den Elektronen beurteilen dürfe und wies die verschiedenen Versuche, eine *Auswahl* der gemessenen Ladungen von diesem Standpunkte aus zu treffen, zurück.

Von dem Grundsatze ausgehend, daß nur ein aus einem fremden Bereiche physikalischer Forschung herrührendes Verfahren hier Klarheit bringen könne, hatte er schon früher ein auf rein optischer Grundlage beruhendes Verfahren skizziert, welches aus der Farbe des von Teilchen bestimmten Materials abgebeugten Lichtes deren Größe und somit deren

---

1) C. F. Eyring, Phys. Rev. 5. p. 412. 1915.

2) A. Schidlof u. A. Targonski, Physik. Zeitschr. 17. p. 376. 1916.

3) Die Autoren sehen nunmehr die Anwendung höherer Aperturen als zweckmäßig ein; immerhin ist aber diese Apertur noch viel zu niedrig gewählt.

Beweglichkeit direkt zu bestimmen gestattet.[1]) Alle daraus entspringenden Weiterungen werden in den §§ 7 und 8 behandelt werden.

Fassen wir nunmehr die divergierenden Ansichten zusammen: Die eine Gruppe der Autoren glaubt sich zur Aussage berechtigt: Die nach den Widerstandsgesetzen und nach der Brownschen Bewegung definierten Beweglichkeiten stimmen an kugelförmigen Objekten von bekannter Dichte vollkommen überein. Sie geben beide, erstere für die Ladung „e" mit dem postulierten Elektron, letztere für „Ne" mit der Ladung des Grammäquivalents der Elektrolyse übereinstimmende Werte. Das Elektron sei bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. definitiv festgelegt.

Die andere Gruppe von Autoren findet, daß beide Beweglichkeiten voneinander abweichen, und zwar bei Metallen und an Öl im entgegengesetzten Sinne; aus beiden aber resultieren Unterschreitungen und Abweichungen vom postulierten Elektron.[2])

Diese die Grundlage der Elektronentheorie berührende Frage hat u. a. H. A. Lorentz als bisher unaufgeklärt bezeichnet (H. A. Lorentz, The theorie of electrons, second eddition, Leipzig 1916).

Eine Klärung dieses Sachverhaltes wird nach dem Bisherigen zunächst die Durchführung der Aufgabe bringen:

4.[3]) *Es ist an einwandfrei kugelförmigen Objekten mit optischen Einrichtungen, welche womöglich die Materialart des Tröpfchens von vorneherein sicherzustellen gestatten und mit Anordnungen, die jede Verunreinigung durch Staub ausschließen, die Beweglichkeit nach beiden erörterten Verfahren zu bestimmen.*

§ 4. Über eine eventuelle „Loi des multiples entiers" in den Gasen.

Um einen weiteren Komplex von Divergenzen in den Resultaten und Deutungen der Experimente verschiedener Autoren aufzurollen, soll zunächst die Frage aufgeworfen werden:

---

1) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. 15. p. 952. 1914.

2) Eine dritte Gruppe sucht schließlich der Schwierigkeit auszuweichen und den jeweils nach der einen oder anderen Methode mit dem Elektron besser übereinstimmenden Werten den Vorzug zu geben. Dieses nicht begründete Verfahren lassen wir unerörtert.

3) Vgl. 1, 2, 3 p. 15.

Kann man die Verhältnisse der Ladungswerte, welche ein Partikel hintereinander annimmt, durch ganze Zahlen darstellen?

Darauf antworten alle Autoren bejahend. Ihre Meinungen werden erst auseinandergehend, wenn wir dieselbe Frage etwas anders stellen.

Ist in der Tatsache, daß sich stets ganze Zahlen finden lassen, die sich wie die Ladungen verhalten, welche ein Teilchen hintereinander annehmen kann, ein Gesetz zu erblicken, das über die Natur der Elektrizität irgend etwas aussagt?

Von diesem Gesichtspunkte aus treten nun die Meinungsunterschiede besonders scharf zutage, wenn man die aus den Umladungen eines Partikels und aus dem Vergleiche der Ladungen vieler Partikel gezogenen Schlüsse der verschiedenen Autoren vergleicht. Der Frage muß um so größeres Interesse zugewendet werden, als es jene ist, welche sich nicht so sehr mit der absoluten Größe eines eventuellen elementaren Quantes befaßt, sondern an welcher die Hauptfrage nach der atomistischen Konstitution der Elektrizität, vielleicht sogar der gesamten Atomistik, von einem neuen Gesichtspunkte aus erörtert werden könnte.

Es soll daher jene Beziehung, welche aus der Umladung des Einzelteilchens hergeleitet werden kann und aus welcher manche Autoren[1]) Aussagen über die Natur der Elektrizität zu deduzieren versuchten, die sogenannte „Loi des multiples entiers" ausführlicher besprochen werden.

Ein Partikel habe bei der stets gleichgehaltenen Feldstärke $\mathfrak{E}$ eine durch seine Ladung e_i bedingte Steiggeschwindigkeit v_{e_i}; eine erfolgte Umladung auf eine Ladung e_{i+1} werde durch die entsprechende Steiggeschwindigkeit $v_{e_{i+1}}$ und schließlich nach einer Reihe von Umladungen eine Ladung e_{i+n} durch die Steiggeschwindigkeit $v_{e_{i+n}}$ erkenntlich. Aus der unter Berücksichtigung der unter alleiniger Wirkung des Gewichtes mg eintretenden Fallgeschwindigkeit v_f geltenden Beziehung

$$mg = \frac{1}{B} v_f$$

folgt dann das Gleichungssystem.

---

1) J. Perrin, Die Atome (herausgegeben von Lottermoser), p. 161. Verlag Steinkopf 1914.

$$e_i \mathfrak{E} = \frac{1}{B}(v_{a_i} + v_f),$$
$$e_{i+1} \mathfrak{E} = \frac{1}{B}(v_{a_{i+1}} + v_f),$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$e_{i+n} \mathfrak{E} = \frac{1}{B}(v_{a_{i+n}} + v_f),$$

aus welchem sich unmittelbar ergibt:

$$(8) \quad e_i : e_{i+1} : \dots e_{i+n} = (v_f + v_{a_i}) : (v_f + v_{a_{i+1}}) : \dots (v_f + v_{a_{i+n}}).$$

Die aufeinanderfolgenden Ladungen eines Tröpfchens wären ganzzahlige Vielfache ein und derselben Elementarladung ε, wenn die Summen

$$v_{a_i} + v_f, \quad v_{a_{i+1}} + v_f \quad \text{usw.}$$

ganzen Zahlen proportional, d. h. Produkten ganzer Zahlen mit derselben Konstanten gleich sind.

$$(9) \begin{cases} e_i : e_{i+1} : \dots : e_{i+n} = n_i \varepsilon : n_{i+1} \varepsilon : \dots : n_{i+n} \varepsilon \\ \qquad = (v_f + v_{a_i}) : (v_f + v_{a_{i+1}}) : \dots (v_f + v_{a_{i+n}}). \end{cases}$$

Auf die Existenz der Multipla wurde hier im Prinzipe aus der sprungweisen Änderung der Steiggeschwindigkeiten $v_{a_i} \dots v_{a_{i+1}}$ geschlossen; eine exakte Abgrenzung der dem Verfahren anhaftenden Fehler, der *wichtigsten* hier in Betracht kommenden *Frage* gestattet dieses Verfahren ersichtlicherweise *nicht*.

Es ist klar, daß *irgend welche* Zahlen $(v_f + v_{a_i}) \dots (v_f + v_{a_{i+n}})$ *stets* einen angenäherten gemeinsamen Teiler haben; d. h. es müssen sich *immer* ganze Zahlen $n_i \dots n_{i+n}$ finden, die sich annähernd wie die Geschwindigkeitssummen verhalten, wofern man den Teiler ε nur klein genug wählt.

Ob aber einer solchen Teilung ein *Naturgesetz* zugrunde liegt, *oder* ob die durchgeführte Teilung eine *rein arithmetische Operation* ist, könnte vielleicht aus den Fehlern erschlossen werden, welche den Geschwindigkeitssummen anhaften.

Das Verfahren von A. Joffé[1]) sowie Ed. Meyer und W. Gerlach[2]) beinhaltet im Prinzip dasselbe wie das Millikansche.

---

1) E. Joffé, Sitzungsber. d. Münchener Akad. d. Wissensch. p. 19. 1913.

2) Ed. Meyer u. W. Gerlach, Arch. de sc. phys. et nat. Genève p. 398. 1913; Ann. d. Phys. 45. p. 177. 1914; usw.

Nehmen wir an, man könnte die auf das Partikel wirkende Schwerkraft annähernd durch eine entgegengerichtete elektrische Kraft kompensieren, dann schwebt das geladene Partikel im Raume. Das Partikel trage hintereinander die Ladungen $e_i, e_{i+1} \cdots e_{i+n}, e_{i+n+1} \cdots$. Die Feldstärken $\mathfrak{E}$, welche bei diesen Ladungen dem Gewichte des Partikels das Gleichgewicht halten (Schwebespannungen)[1]), seien $\mathfrak{E}_i$, $\mathfrak{E}_{i+1} \cdots \mathfrak{E}_{i+n}$, $\mathfrak{E}_{i+n+1} \cdots$; dann gilt $e_i \mathfrak{E}_i = e_{i+1} \mathfrak{E}_{i+1} = \cdots = e_{i+n} \mathfrak{E}_{i+n} = mg$ und daher

$$(10) \qquad e_i : e_{i+1} : \cdots e_{i+n} = \frac{1}{\mathfrak{E}_i} : \frac{1}{\mathfrak{E}_{i+1}} : \cdots : \frac{1}{\mathfrak{E}_{i+n}} : \cdots$$

Würde also die jeweils eintretende Umladung durch Abspalten eines oder mehrerer „Elektronen" hervorgerufen, so müßten sich die Ladungen wie eine Reihe ganzer Zahlen verhalten; die Verhältnisse der entsprechenden Feldstärken oder der an die Platten des Kondensators angelegten Potentialdifferenzen müssen folglich eine Reihe von Zahlen der Serie

$$1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \cdots : \frac{1}{i} : \frac{1}{i+1} : \cdots : \frac{1}{i+n} : \frac{1}{i+n+1} : \cdots$$

durchlaufen.

Nach den Messungen[2]), die Joffé mit einem Fernrohre von ca. 15facher Vergrößerung in über 1 dm betragenden Entfernungen vom Partikel ausführte, wären die Abweichungen von solchen ganzzahligen Verhältnissen nirgends größer als die möglichen Fehler.

Die Kompensation gelinge auf 1—2 Proz. genau, wobei die Potentialdifferenzen bis zu 700 Volt betragen.

Hier wie bei den Versuchen und Schlüssen E. Meyers und W. Gerlachs, die über den für solche Betrachtungen höchst wichtigen Versuchsfehler ebenfalls keine andere Angabe gemacht haben als „die Haltepotentiale sind etwa auf

---

1) E. Meyer gibt diese proportionale Größen in den „Haltepotentialen" an.

2) Praktisch wird das Verfahren durchgeführt, indem man das Bild des Teilchens im Beobachtungsinstrumente auf einen Okularstrich einstellt und die Potentialdifferenz so lange reguliert, bis das Bild seine Stellung behält.

Der Autor gibt an, es wären ihm Messungen gelungen, in denen hintereinander 800 (!) oder sogar 1144 (!) Elektronen abgegeben wurden.

1 Volt genau"[1]), fehlt die genaue Kenntnis der höchst wichtigen Versuchsfehler.

In manche der gebräuchlichsten Lehrbücher[2]) ging diese Formulierung der Atomistik etwa in nachfolgender Form über:

Im allgemeinen beobachte man nur die Gesamtwirkung zwischen großen Zahlen von Atomen. Bei den Versuchen Millikans werde aber die Wirkung eines einzelnen Elektrizitätsatoms durch die plötzlichen Änderungen der Steiggeschwindigkeiten v_q, $v_{q+1} \ldots v_{q+n}$ unmittelbar zum Gegenstande der Wahrnehmung. Diese Tatsache sowie die Stromstöße bei der elektrischen Zählung der α-Ionen werde man als die stärksten Stützen der atomistischen Elektrizität betrachten müssen.[3])

F. Ehrenhaft[4]) und D. Konstantinowsky[5]) hatten ihren Standpunkt aber etwa folgendermaßen präzisiert: Man stelle sich vor, daß freie Elektrizitätsmengen von Quecksilberkügelchen aufgefangen werden, so daß das Kügelchen hintereinander die Ladungen $e_1, e_2 \ldots e_n$ annehme. Diese Ladungen sind gleichsam auszuwägen bzw. die Verhältnisse der Ladungen $e_1 : e_2 \ldots$ genau zu bestimmen. Das Gewicht eines Körpers, das mit einer Wage ermittelt wird, sei niemals genau, doch könne es *mit absoluter Präzision* zwischen zwei Grenzen eingeengt werden. Die Verhältnisse, in welchen zwei Gewichte zueinander stehen, lassen sich um so genauer bestimmen, je engere Grenzen es seien, zwischen welche jedes der Gewichte eingeschlossen werden kann.

Wollte man im Gedanken das Gewicht eines winzigen Bruchteiles der Materie, etwa eines Atoms selbst, direkt bestimmen, dann ergäbe sich eine Zahl, die für die jetzige Betrachtung als Einheit festzusetzen wäre. Würde man mit

---

1) Vgl. diesbezüglich D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **49**. p. 885ff. 1916, insbesondere p. 887.

2) E. Riecke, Lehrbuch der Physik II. p. 448. 1912.

3) Dasselbe müßte natürlich für sprunghaft sich ändernde Schwebespannungen gelten.

4) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **123**. p. 53. 1914.

5) D. Konstantinowsky, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **123**. p. 1697. 1914; Ann. d. Phys. **46**. p. 261. 1914; **48**. p. 57. 1915; **49**. p. 881. 1916.

derselben Wage zwei Atome auswägen, dann ergäbe die Wägung eine Zahl, die nahe an Zwei liegt.

Wenn es nun gelungen ist, von der Materie im ersten Falle tatsächlich eine Menge, die als „Atom" bezeichnet wird, im zweiten Falle eine Menge von „zwei Atomen", abzubrechen, dann muß um so genauer das Verhältnis 1 : 2 resultieren, je genauer das Verhältnis der Gewichte $e_1 : e_2$ dieser beiden Mengen gebildet werden kann.

Hätte die erste Wägung des einzelnen Atoms e_1 das Gewicht etwa eingeschlossen zwischen die Grenzen 0,9 und 1,2, dasjenige zweier Atome zwischen 1,9 und 2,05, eine weitere genauere Wägung das des einen Atoms zwischen 0,97 und 1,02, das zweier Atome zwischen 1,96 und 2,05 und schließlich eine $n$te Wägung das des einen Atoms zwischen 0,9999 und 1,0001, das zweier Atome zwischen 1,9999 und 2,0002, d. h. hätte die genauere Wägung immer enger das Verhältnis 1 : 2 umschlossen, dann wäre allerdings der Schluß naheliegend, daß es gelungen sei, zwei Bruchstücke von der kompakten Materie abzutrennen, deren erstes ein Atom, deren zweites zwei Atome sind.

Die Messungen können aber auch einen Verlauf nehmen, der eine Atomistik in der vermuteten Größenordnung ausschließt.

Hätte z. B. die erste Wägung für e_1 die Grenzen 0,9 und 1,2, für e_2 diejenigen von 1,9 und 2,05, die zweite Wägung 0,95 und 1,01 bzw. 2,02 und 2,045, die $n$te Wägung die Grenzen von 0,9999 und 1,0001 bzw. 2,0298 und 2,0299 ergeben, so kann ersichtlicherweise bei geforderter Gleichheit der Atome die zweite Menge nicht das Zweifache der ersten und damit auch die erste nicht das Atom selbst sein; will man die beiden gewogenen Mengen als atomistisch aufgebaut ansehen, so muß vielmehr die erste aus 84, die zweite aus 69 Atomen zusammengesetzt gedacht werden; am Prinzipe der Atomistik festhaltend, ist man daher in diesem Falle genötigt, mit enger werdenden Grenzen größere Verhältniszahlen für die beiden Mengen zu nehmen. Damit im Zusammenhange stellt nunmehr die erstgemessene Menge nicht mehr das Atom dar; das mögliche Atom kann bloß die den Verhältniszahlen entsprechende hundertmal kleinere Menge sein. Wir sind dann zu dem Schlusse genötigt, daß die Bruchstücke der Materie,

das eine oder die zwei „Atome", die wir gewogen haben, noch sehr weit von einer atomistischen Größenordnung entfernt sind.

Diese Überlegung müßte nach Meinung dieser Autoren unmittelbar auf die Bestimmung der Verhältnisse der Ladungen eines Partikels übertragen werden. Der Gleichgewichtslage der Wage würde der Fall des schwebenden, d. h. nicht sichtlich bewegten Partikels entsprechen; denn in diesem Falle wäre die elektrische Kraft $e_1 \mathfrak{E}$[1]) ungefähr dem Gewichte mg des Partikels gleich; die Ladung e_1 würde gleichsam durch das Gewicht $mg/\mathfrak{E}$ ausgewogen. Steigt das Partikel mit der Geschwindigkeit v_e (positiv gezählt, wenn es der Schwerkraft entgegenläuft), dann ist bei

$$e_1 \mathfrak{E}_1^{(1)} > mg, \quad v_e' \text{ positiv}$$

und bei

$$e_1 \mathfrak{E}_2^{(1)} < mg, \quad v_e'' \text{ negativ.}$$

Die Ladung e des Partikels ist durch die Ungleichung eingeengt:

$$\frac{mg}{\mathfrak{E}_1^{(1)}} < e_1 < \frac{mg}{\mathfrak{E}_2^{(1)}}, \tag{11}$$

wenn zwei einander naheliegende Feldstärken $\mathfrak{E}_1^{(1)}$ und $\mathfrak{E}_2^{(1)}$ konstatiert werden könnten, für welche

$$v_e' > 0 \quad \text{und} \quad v_e'' < 0$$

ist. Verändert man die Ladung des Partikels, dann ist die neue Ladung e_2 durch experimentelle Bestimmung der Feldstärken $\mathfrak{E}_1^{(2)}$ und $\mathfrak{E}_2^{(2)}$ durch die Ungleichung

$$\frac{mg}{\mathfrak{E}_1^{(2)}} < e_2 < \frac{mg}{\mathfrak{E}_2^{(2)}}$$

gegeben. Wir können nun den Quotienten e_1/e_2 durch die Ungleichung

$$\frac{\mathfrak{E}_2^{(2)}}{\mathfrak{E}_1^{(1)}} < \frac{e_1}{e_2} < \frac{\mathfrak{E}_1^{(2)}}{\mathfrak{E}_2^{(1)}} \tag{12}$$

zwischen zwei Grenzen bringen.

---

1) Ist V die an den beiden um d cm voneinander entfernten Kondensatorplatten angelegte Potentialdifferenz in Volt, so ist

$$\mathfrak{E} = \frac{V}{300\,d} \text{ elektrostat. Einh./cm},$$

der obere Index der $\mathfrak{E}$ bzw. der V bezieht sich auf die Ladung des Teilchens, der untere Index 1 bezeichnet die Spannung, bei der noch Steigen, der untere Index 2 die Spannung, bei der schon Fallen beobachtet wird.

Ergab sich in einem Falle[1])

$$0{,}660 < \frac{e_1}{e_2} < 0{,}758,$$

so lagen zwischen diesen Grenzen z. B. die kleinsten ganzzahligen Verhältnisse: $^2/_3$, $^7/_{10}$, $^5/_7$, $^3/_4$. Da es sich darum handelt, die Verhältnisse der Ladungen durch möglichst *kleine* Zahlen darzustellen, wird man vorerst das Verhältnis $^2/_3$ für richtig halten müssen. Damit ist aber die Frage noch nicht entschieden, ob eine solche Darstellung einen tieferen physikalischen Sinn hat und ob diese Umladungen bei den verschiedenen Partikeln stets durch das gleiche Quant oder durch Vielfache des gleichen Quants erfolgen oder nicht.

Jede Absolutwertbestimmung der Ladung eines Teilchens zerfällt also in zwei voneinander völlig unabhängige Bestimmungen:

1. In die Absolutwertbestimmung einer der Ladungen, welche ein Partikel angenommen hat (gleichbedeutend mit der Ermittlung des Gewichtes mg des Partikels).

2. In die Kritik der Atomistik bzw. Bestimmung der Vielfachheit eben dieser Partikelladung.

In der früheren Bezeichnungsweise können die verschiedenen Ladungen desselben Teilchens durch die Ungleichungen bestimmt werden:

$$(13) \qquad \begin{cases} \dfrac{mg}{\mathfrak{E}_1^{(i)}} < e_i < \dfrac{mg}{\mathfrak{E}_2^{(i)}}, \\ \dfrac{mg}{\mathfrak{E}_1^{(\varkappa)}} < e_\varkappa < \dfrac{mg}{\mathfrak{E}_2^{(\varkappa)}}. \end{cases}$$

Wären die Ladungen e_i, $e_\varkappa$ aus der Elementarladung ε zusammengesetzt, so müßten sie als ganze Vielfache derselben aufgefunden werden

$$e_i = n_i \varepsilon,$$
$$e_\varkappa = n_\varkappa \varepsilon,$$
$$\vdots \qquad \vdots$$
$$n_i, n_\varkappa \ldots \text{ganze Zahlen.}$$

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 123. p. 80. 1914.

2) D. Konstantinowsky, l. c.

ε ist demnach ein gemeinschaftliches Maß der konstatierten Ladungen; da es sich aber um die Sicherstellung der *kleinsten* noch auffindbaren Ladungen handelt, wäre ε als *größtes gemeinschaftliches Maß* der Ladungen zu suchen.

Daraus ergibt sich für je zwei Ladungen eine Ungleichung

$$\frac{V_2^{(\varkappa)}}{V_1^{(i)}} < \frac{n_i}{n_\varkappa} < \frac{V_1^{(\varkappa)}}{V_2^{(i)}}. \quad (14)$$ [1])

Die Grenzen

$$\begin{cases} \alpha_1 < \frac{n_1}{n_2} < \beta_1, & \alpha_i < \frac{n_i}{n_{i+1}} < \beta_i, \\ \alpha_2 < \frac{n_2}{n_3} < \beta_2, & \vdots \\ \vdots & \end{cases} \quad (14')$$

zwischen welchen die zu den verschiedenen Ladungen desselben Probekörpers gehörenden Verhältnisse der zu suchenden ganzen Zahlen $n_i/n_\varkappa$ liegen, sind von jedem Gesetze der Bewegung im widerstehenden Mittel unabhängig; denn die erreichten Geschwindigkeiten $v_\varkappa$ sind in der Ungleichung nicht enthalten. Sie sind auch von jeder speziellen Kräftemessung (z. B. der Gewichtsbestimmung) unabhängig; denn sie enthalten das Gewicht $m \cdot g$ nicht mehr.

Es ergibt sich aus dem Vorausgegangenen, daß ε um so kleiner wird, je größer die n gefunden werden; für $n/n_\varkappa$ gibt es nun unendlich viele Verhältnisse ganzer Zahlen, die den Ungleichungen (14') genügen; doch gibt es unter dieser Gruppe nur eine solche von *kleinsten* ganzen Zahlen, welche dieselbe befriedigt.

Der physikalische Sinn ist der folgende:

Man kann sich die Ladungen e auf verschiedene Weise aus „elementaren" Quanten ε zusammengesetzt denken; doch wird es bei der Anzahl und Genauigkeit der durchgeführten Versuche nur eine größte Ladung ε geben (den kleinsten Zahlen n entsprechend), aus der die betrachteten Ladungen e aufgebaut sein können. Jede größere Ladung ε', als Elementarladung angenommen, würde den Ergebnissen der Versuche widersprechen.

Aus einer solchen Reihe von Experimenten bleibt demnach die Existenzmöglichkeit von Ladungen, welche kleiner

1) Vgl. die Fußnote p. 33.

als dieses größte ε sind, offen; es muß aber mit zwingender Notwendigkeit ein positiver Schluß dahin gezogen werden, daß ein eventuelles elementares Quant nicht oberhalb der jeweils erschlossenen Ladung ε liegen kann.

Man kann den Standpunkt der beiden von Ehrenhaft-Konstantinowsky und Millikan-Perrin-Joffé-Meyer-Gerlach betretenen Wege folgendermaßen klarlegen.

Im ersten Falle ist der experimentelle Fehler, der allen physikalischen Beobachtungen anhaftet, durch die Wahl von Ungleichungen an der Stelle von Gleichungen ausgeschaltet, im zweiten Falle aber in den Gleichungen enthalten, ohne daß es möglich wäre, seine Größe irgendwie näher zu bestimmen.

Der Fehler ist in den Angaben über die Schwebespannungen $\mathfrak{E}_1 \ldots \mathfrak{E}_n$ [Gleichungen, p. 29,] ebenso enthalten wie in den Summen der Steiggeschwindigkeiten

$$(v_f + v_{\varepsilon_1}) \ldots (v_f + v_{\varepsilon_n})$$

[Gleichungen (9)], p. 29, der Formulierung des Millikanschen Verfahrens von Perrin (vgl. p. 28) und in dem analogen Verfahren von Millikan selbst.

Es ist daher auch hier notwendig, zu jeder Ladung (Zahl n) zwei Grenzen anzugeben, welche den experimentellen Fehler nicht mehr enthalten, daher zur *objektiven* Eingrenzung der richtigen Zahl dienen können.

Damit ist aber der Weg gewiesen, die Fragen einer Lösung näher zu bringen:

5.[1]) *Es wird zu untersuchen sein, ob die Verhältnisse der Ladungen, welche sich aus den Sprüngen der Steiggeschwindigkeiten*

$$v_f + v_{\varepsilon_1}, \quad v_f + v_{\varepsilon_2}, \quad \ldots$$

ergeben, bei genauerer Bestimmung sich stets um einfachere Zahlen gruppieren oder ob man bei genauerer Bestimmung gezwungen ist, diese Zahlenverhältnisse komplizierter zu nehmen.

Wir bestimmen zu diesem Zwecke aus einer Serie von Steig- und Fallgeschwindigkeiten des Probekörpers die zugehörige Ladung (Verfahren 1), sodann bestimmen wir hintereinander die eine Gabel der Spannungen $V_1^{(1)}$, welche gerade Steig-, und jene, welche gerade Fallbewegung $V_2^{(1)}$ des mit der Ladung e_1 geladenen

1) Vgl. 1, 2, 3 p. 15; 4 p. 27.

Partikels einleiten (Verfahren 2), verändern die Ladung des Partikels mehrmals und wiederholen jedesmal das Einengungsverfahren.

Aus den Fallgeschwindigkeiten des Partikels sowie aus den bezüglichen Geschwindigkeitssummen

$$(v_f + v_{s_1}),\ (v_f + v_{s_2}),\ \ldots\ (v_f + v_{s_n})$$

erhält man zunächst die Ladungen

$$e_1, e_2 \ldots e_n\ .$$

Nun wird mit Millikan das approximative größte gemeinschaftliche Maß dieser Ladungen (Verfahren 1) genommen, indem gesetzt wird:

$$e_1 = \bar{n}_1\,\varepsilon\ \ldots\ e_i = \bar{n}_i\,\varepsilon\,.$$

Um solche Beziehungen zu finden, genügen die oben erwähnten Geschwindigkeitsgruppen bzw. Schwebespannungen.

Anders ist nun die Frage zu beantworten, ob die so aufgesuchten Zahlen n tatsächlich die richtigen sind; denn über die Fehler dieser Bestimmungen haben wir keine korrekten Anhaltspunkte.

Zieht man nun aber die Grenzspannungen

$$V_1^{(1)},\ V_2^{(1)} \ldots,\ V_1^{(2)},\ V_2^{(2)} \ldots,\ V_1^{(i)},\ V_2^{(i)} \ldots$$

für jede der Ladungen heran[1]) *(Verfahren 2), dann ergibt sich nach dem Vorhergehenden für jede der Ladungen die kleinste Vielfachheit $n_1 \ldots n_i \ldots$ jenes Quantes ε, aus welchem man sich die Ladungen zusammengesetzt denken kann; jede noch kleinere Vielfachheit und jede noch größere Elementarladung als ε würde den Versuchsbedingungen widersprechen.*

Wir haben in diesen Vielfachen in Gasen ein in der Natur der Elektrizität begründetes Gesetz zu erblicken, wenn die $n_1 \ldots n_i$ bei immer enger geschlossenen Gabeln V_1 und V_2 sich immer mehr an einfache Zahlen anschließen; fordern aber enger bestimmte Gabeln oder für andere Ladungen desselben Kügelchens größere n und demzufolge kleinere ε, dann wäre nach dem Vorhergehenden bewiesen, daß die aus den Geschwindigkeitssprüngen approximativ deduzierten Vielfachheiten der La-

1) Es ist eigentlich überflüssig, eigens zu betonen, daß man für jede der Ladungen diese Gabel V_1 und V_2 beliebig oft bestimmen kann. Vgl. diesbezüglich auch D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 46. p. 274. 1915. Fußnote.

dungen eine Atomistik der Elektrizität in dieser Größenordnung nur vorgetäuscht und genauere Versuche (Grenzspannung, Verfahren 2) uns über deren Unmöglichkeit aufgeklärt haben.

Es ist ersichtlich, daß das erwähnte Verfahren jedoch nicht zur Erforschung der prinzipiellen Frage dienen kann, ob die Elektrizität *überhaupt* atomistisch ist oder nicht; auf diesem Wege kann aber erschlossen werden, ob die Vielfachheiten, die man in den elektrostatischen Ladungen 10^{-9} bis 10^{-11} elektrostat. Einh. erblickte, ganzzahlige Verhältnisse sind, die in der Atomistik begründet sind, oder ob diese Zahlenverhältnisse etwa *rein arithmetischer* Natur sind und gar nichts mit den grundlegenden Fragen über die Natur von Elektrizitätsatomen in dieser Größenordnung zu tun haben.

Der zur Lösung der aufgerollten Unstimmigkeiten zu betretende Weg ist damit deutlich vorgezeichnet.

Zunächst muß die absolute Größe und damit auch die Ladung einzelner Partikel verschiedener Substanzen sichergestellt werden (*absolute Atomistik*).

Da, wie wir in der Einleitung konstatieren konnten, die Variation der Versuchsparameter in den Gleichungen (Veränderung der Größe und des Materials des Probekörpers, des Reibungskoeffizienten und der mittleren freien Weglänge des diesen umgebenden Mediums, der Stärke und Richtung des elektrostatischen Feldes usw. usw.) eine Klärung der Meinungsunterschiede nicht herbeiführen konnten, wird, wie schon erwähnt, eine sichere Entscheidung zwischen den widersprechenden Resultaten wohl nur durch neue, womöglich auf ganz anderer Grundlage beruhende Verfahren und Bestimmungsmethoden zu erwarten sein, deren Auffindung und Anwendung zur Bestimmung der Größe und Ladung der Partikel uns zunächst beschäftigen wird.

Ist auf diesem Wege die Größe der in Frage kommenden Ladungen eindeutig festgelegt, so wird das Eingrenzungsverfahren die Möglichkeit geben, die Realität der vermuteten Atomistik zu prüfen (*relative Atomistik*).

§ 5. Experimentelle Überprüfung der Unstimmigkeiten.

Es sollen zunächst die auf Grund der Steig- und Fallversuche neuerdings erhaltenen Resultate an den näher zu untersuchenden typischen Beobachtungsbeispielen nochmals kurz auseinandergesetzt werden.

a) Überprüfung an Metallpartikeln.

Wir beginnen mit der Besprechung eines Goldpartikels, welches in reinem Stickstoff erzeugt wurde und orangegelbes Licht in das Beobachtungsmikroskop abbeugt.

Goldpartikel Nr. 2. Prot. pag. 78.

Unter vorläufiger Voraussetzung der Kugelgestalt und der Golddichte ergibt sich der Radius dieses Partikels nach den Grenzen der Widerstandsgesetze ($f = 0$ und $f = 1$) berechnet zwischen 10,3 und $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm.

Setzen wir Form und Dichte nicht voraus und nehmen dagegen eine Loschmidtsche Zahl ($N = 60{,}6 \cdot 10^{22}$) an, dann folgt als Gewicht des Kügelchens aus der Theorie der Brownschen Bewegung

$$mg = (218{,}4 \pm 38{,}2) \cdot 10^{-12} \text{ Dyne},$$

d. h.

$$m\,g_{\text{Brown}} > m\,g_{\text{Widerstandsgesetz}},$$

denn setzen wir jetzt hier nachträglich die Kugelgestalt voraus, dann folgt für den Radius $14{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm.

Für die Ladungen ergeben sich entsprechend die Werte 2,5 bis $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. aus den Grenzen der Widerstandsgesetze; aus der Brownschen Bewegung kann unter gleichzeitiger Angabe der Fehlerschätzung nach E. Schrödinger ein Wert von

$$Ne = (379 \pm 58) \cdot 10^{12} \text{ elektrostat. Einh.}$$

oder ein solcher von

$$e_{\text{Brown}} = (6{,}26 \pm 0{,}96) \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

gefolgert werden. Der sich ergebende Wert von Ne kann mit dem aus der Elektrolyse stammenden ($Ne = 290 \cdot 10^{12}$ elektrostat. Einh.) nicht in Einklang gebracht werden; der Wert der Ladung aus den Widerstandsgesetzen liegt unter der Hälfte der Elektronenladung. Die aus den Messungen nach der Theorie der Brownschen Bewegung berechneten Radien bzw. Ladungen stellen größere Werte dar, als die nach den Widerstandsgesetzen ermittelten.

b) Überprüfung an Ölpartikeln.

Zwei Beobachter[1]) haben Tröpfchen reinen Olivenöles, die durch einen gläsernen Zerstäuber, wie ihn Millikan

1) Vgl. I. Paraukiewicz; der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer Atomistik der Elektrizität (erörtert an Ölkügelchen). Ann. d. Physik IV 53. p. 551. 1917.

benutzte, erzeugt wurden, der Untersuchung unterzogen. Es sei bemerkt, daß vor jedem Versuche mit der intensivsten Beleuchtung und den höchstmöglichen Trockenaperturen zunächst festgestellt wurde, daß das Beobachtungsfeld optisch *vollkommen* leer war. Sodann wurde ein Gasstrom, der durch Vorlage vollkommen gereinigt war, durch den Kondensator geleitet; das Gesichtsfeld (der Beobachtungsraum) blieb optisch vollkommen leer. Erst dann wurde der Zerstäuber betätigt, und alsdann erschienen vereinzelte Tröpfchen von typischer gelblichblaß durchsichtiger Färbung, welche auf den ersten Blick von metallischen Partikeln unterscheidbar waren. An den größeren konnte man bei unscharfer Einstellung eine gewisse Zahl Beugungsringe sehen.

Wir wählen aus diesen Messungen ein typisches Beispiel.

Ölpartikel Nr. 10 (Beobachter F. Ehrenhaft). Gemessen mit Optik wie Goldpartikel Nr. 2).

Nach den Grenzen der Widerstandsgesetze ($f = 0$ und $f = 1$) folgt wieder unter vorläufiger Voraussetzung der Kugelgestalt des Tröpfchens und der Dichte des Öles der Radius der Kugel als zwischen den Grenzen 30,5 und $27{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm, das ist von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes gelegen; aus der Theorie der Brownschen Bewegung

$$mg = (20{,}5 \pm 3{,}9) \cdot 10^{-12} \text{ Dyne}$$

bzw. als Ölkügelchen betrachtet, dessen Radius zu $17{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm.

Unter Aufrechterhaltung der obigen Loschmidtschen Zahl folgt also hier das auffallende Resultat

$$m g_{\text{Brown}} < m g_{\text{Widerstandsgesetz}}!$$

Analog gibt sich für die Ladung des Kügelchens aus den Widerstandsgesetzen ($f = 0$ bzw. $f = 1$) 7,8 bzw. $5{,}5 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh., ein Wert, der zwischen die von der Theorie postulierten Werte 4,7 und 2mal $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. fällt. Aus der Theorie der Brownschen Bewegung jedoch folgt unter Beifügung des Fehlers nach Schrödinger

$$Ne = (90{,}4 \pm 15{,}3) \cdot 10^{12} \text{ elektrostat. Einh.},$$

also nur der dritte Teil des Zahlenwertes, der aus der Elektrolyse gewonnen wurde.

Zur weiteren Illustration diene Partikel Nr. 18 (Protokoll p. 78) sowie Partikel Nr. 14 (Protokoll p. 78) des Beobachters I. Parankiewicz.

Aus ersterem resultiert unter anderem ein Wert

$$e = (3{,}39 \pm 0{,}65) \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

nach der Theorie der Brownschen Bewegung, aus letzterem

$$e = 2{,}4 \text{ bzw. } 1{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

aus den beiden Grenzen der Widerstandsgesetze.

Durchwegs ergibt sich überdies die Tatsache, daß auch an Öltröpfchen die auf Grund der Theorie der Brownschen Bewegung bzw. der Widerstandsgesetze berechneten Radien und Ladungen voneinander abweichen. Diesmal liegt aber die Sachlage derjenigen bei den metallischen Partikeln entgegengesetzt; denn die aus den Widerstandsgesetzen erhaltenen Radien und Ladungen sind bei Öl größer als die aus der Brownschen Bewegung folgenden.[1])

c) Nicht kugelförmiges Material.

Zum Vergleiche werden nunmehr die Resultate nach der Theorie der Brownschen Bewegung an einem sicher nicht kugelförmigen Partikel, Terpentinruß, erörtert.

Mit der verwendeten Optik wurde das Partikel tatsächlich als nicht kugelförmig erkannt. Die Messungen wurden daher nur nach der Brownschen Bewegung berechnet (Anhang p. 78).

Terpentinruß Nr. 1 (Beobachter F. Ehrenhaft). Anhang p. 79.

Die Größe Ne ergibt sich zu

$$(106{,}66 \pm 22{,}39) \cdot 10^{13} \text{ elektrostat. Einh.,}$$

nach einer Ladungsänderung zu

$$(177{,}56 \pm 87{,}29) \cdot 10^{13} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Diese Werte liegen weit unter der aus der Elektrolyse *gefolgerten* Größe.

Wenn nun die Fragen über die Zuverlässigkeit unserer Voraussetzung an Dichte und Kugelgestalt der Metallpartikel in negativem Sinne entschieden würden, wären die Resultate

---

1) Dieses Resultat würde ersichtlicherweise nicht geändert, wenn statt der Grenze für $A = 0{,}815$ bzw. $A = 1{,}63$ (vgl. p. 9) der von Millikan im Jahre 1913 der Berechnung zugrunde gelegte Wert $A = 0{,}874$ gewählt würde.

aus den Widerstandsgesetzen hinfällig und nur die Resultate aus der Brownschen Bewegung möglicherweise zuverlässig, und man müßte diese Theorie überprüfen, wenn auf sie allein die Unterschreitung eines Elektrizitätsatoms bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. basiert werden sollte.

Werden obige Fragen dagegen in positivem Sinne beantwortet, so stehen die beiden differierenden Beweglichkeiten (Größenbestimmungen) gleichberechtigt nebeneinander. Jede der beiden hat Unterschreitungen des Elementarquantums im Gefolge, wie nachgewiesen wurde.

Nun kann von den beiden Rechenverfahren aus den Steig- und Fallzeiten eines oder das andere zuverlässig sein; wir müssen also zwischen diesen beiden entscheiden.

Oder aber es sind alle beide unzureichend; in diesem Falle wäre auch der Schluß auf die Unterschreitung des Elementarquantums hinfällig.

§ 6. Über die Kugelgestalt und Dichte der Partikel.

Wir haben also zunächst die möglichen Versuche zu erörtern, welche über die Kugelgestalt der Partikel entscheiden können.

Eine direkte Mikroskopie von Ölkugeln in Niederschlägen ist begreiflicherweise nicht möglich.[1]) Sie kann nur an in Wasserimmersionen suspendierten Kugeln durchgeführt werden. Solche Bilder lassen einen Zweifel über die Kugelgestalt nicht zu.[2])

Viel leichter ist es, sich über die Form verdampfter und erstarrter Edelmetallteilchen Aufklärung zu verschaffen.

Ich habe hierzu im durchfallenden Lichte sehr schüttere Niederschläge der Edelmetallpartikel mikroskopiert. Ein Tropfen Zedernöles verbindet diese ohne Deckglas (Objektiv Apochromat, Apertur 1,3—1,4, 2 mm Äquivalent Brennweite).

---

1) Man müßte Ölkügelchen überdies, um sie in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes sichtbar zu machen, färben.

2) Der Einwand, daß Tröpfchen, deren Radius kleiner ist als die Kraftsphäre der Molekeln, nicht mehr so große Dichte wie große Flüssigkeitsmassen haben könnten, weil der innere Druck kleiner sein müßte, wurde von G. Jäger vom molekularen Standpunkte aus dahin aufgeklärt, daß solchen Kügelchen noch die Dichte großer Massen zukomme, weil die Anziehungskräfte außerordentlich rasch mit der Entfernung abnehmen (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 122. 22. p. 978. 1913).

Bis zu Größen von ca. 1 Wellenlänge des Lichtes Durchmesser kann man den goldgelben Glanz der Oberfläche eines Goldkügelchens, den metallischen Spiegelglanz eines Quecksilber- und Silberkügelchens genau sehen und auch für jede Kugel eine ihrer Größe entsprechende Einstelltiefe konstatieren. Es ist damit *bis zu diesen Größen* nicht nur die Kugelgestalt, sondern auch die Dichte der kompakten Metallmassen an den Partikeln sichergestellt.

Für noch kleinere Partikel läßt die Abbe-Helmholtzsche Beugungslehre des Mikroskops, wie eine einfache Rechnung lehrt, ein Mißverhältnis zwischen dem im direkten Lichte entworfenen Bilde und dem abzubildenden Objekte bei Verwendung obiger Objektivaperturen bis zu Kugeln vom Radius $6—7 \cdot 10^{-6}$ cm noch keineswegs erwarten.[1])

Als Beispiel geben wir die Mikrophotographie eines Niederschlages von Silberkügelchen; auf dieser (letzte Photographie der Tafel IV der nachfolgenden Abhandlung „Die Photophorese") stellen demnach die Gebilde bis zu einem scheinbaren Durchmesser von $^1/_3$ mm, d. i. von dem wirklichen Radius

$$a = 6—7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

(vgl. Objektmaßstab Zeiss, 1 pars $= 1 \cdot 10^{-3}$ cm), tatsächlich Kugeln dar.[2])

Fassen wir zusammen, so ergibt sich:

1. Es ist der Nachweis gelungen, daß metallische Partikel bis zu einer Kleinheit von $6—7 \cdot 10^{-6}$ cm Radius hinunter Kugeln sind.

2. Metallkugeln haben jedenfalls bis zum Kugeldurchmesser von einer Lichtwellenlänge die Dichte der kompakten Metallmasse.

Es erübrigt demnach noch die Frage nach der Größe und Dichte noch kleinerer Partikel und das Aufsuchen eines optischen

---

1) Vgl. F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 123. (IIa) p. 90 u. 91. 1914.

2) Man beachte z. B. die links oben befindliche Stelle des Präparates. Es liegen dort 6 Kügelchen Silbers unmittelbar nebeneinander. Jede derselben ist von einem anderen Radius. Wäre eine dieser Partikel in eine Richtung wesentlich kleiner dimensioniert als in die andere, dann müßte dieser Umstand auch auf dem Bild zum Ausdrucke kommen. So wird die Photographie selbst das beste Testobjekt für formgetreue Abbildung.

Verfahrens zur Größenbestimmung solcher Partikel in jenen Größenbereichen, die mikroskopisch nicht mehr ausmeßbar sind.

Optischer Teil.

§ 7. Über das von den Partikeln abgebeugte Licht.

An den Verhältnissen der Auflösung so kleiner Objekte wird nach elementaren Grundsätzen der Beugungstheorie nichts geändert, ob die Kügelchen als dunkle Körper auf hellem Gesichtsfelde oder als helle Körper auf dunklem oder schwach erleuchtetem Hintergrunde betrachtet werden. Wird aber ein solcher Niederschlag etwa mit einem Objektive von der Apertur 1,3, dessen mittlerer Teil bis Apertur 0,8 abgeschirmt ist (feste Dunkelfeldblende) aufgelöst, indem man mit einem Objektive beleuchtet, das nur einen zentralen Beleuchtungskegel von der Apertur 0—0,2 durchläßt, dann tritt bei einer derartigen Dunkelfeldbeleuchtung ein interessantes, schon mehrfach beschriebenes Phänomen ein. Die Partikel zeigen verschiedene Farben.

Die Erscheinung legt die Frage nahe, ob ein Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Farbe des von den Partikeln abgebeugten Lichtes an Einzelteilchen konstatierbar ist oder nicht. Ein einzelnes verdampfendes Tröpfchen wird am raschesten Aufklärung bringen.

Ein im Gase suspendiertes Triäthylaminchlorhydrattröpfchen (Dichte ca. 1,07), das mit einem System der Apertur 0,8 beleuchtet und senkrecht auf die Richtung der beleuchtenden Strahlen durch ein Objektiv der Apertur 0,8 beobachtet wurde, zeigte bei seiner Fallbewegung im Gase stets länger werdende Fallzeiten; es verdampfte. Das von dem nebelartigen Tröpfchen ins Beobachtungsobjektiv abgebeugte Licht war zunächst gelblich und wurde immer schwächer. Nachdem das Teilchen einigemal auf und ab geführt wurde, konnte man auf den Tröpfchenhalbmesser $a = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm schließen. Gegen Ende der Beobachtung strahlte es bläuliches Licht aus und verschwand zuletzt; es war so weit verdampft, daß es nicht mehr beobachtet werden konnte. Der Tröpfchenradius war dabei zunächst unter 3,9, sodann unter 3,1 und schließlich unter $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm gesunken; das Nebeltröpfchen war entschwunden, als sein Radius kleiner geworden war als die halbe Lichtwellenlänge. Die Beobachtung zeigt also, daß sich die Farbe

des abgebeugten Lichtes mit der abnehmenden Größe der Kügelchen am Einzelpartikel beobachten läßt und daß sich die Farbe mit abnehmender Größe des beugenden Partikels gegen kleinere Wellenlängen verschiebt.

Besonders günstig müssen die Verhältnisse für diese optische Beobachtung wegen ihres kontrastreichen optischen Verhaltens bei den Metallen liegen.

Verfasser[1]) hat den mittleren Radius von in Flüssigkeiten suspendierten Metallpartikeln zunächst unter Zugrundelegung der Theorie der elektromagnetischen Schwingungen im Grenzfalle vollkommen leitender Kugeln unter der Annahme berechnet, daß die Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit der Wellenlänge des von J. J. Thomson berechneteten Eigentones der elektromagnetischen Schwingungen dieser suspendierten Metallkügelchen zusammenfalle. Er hat dort sowie in den Erörterungen mit F. Pockels[2]) darauf hingewiesen, daß eine genaue Theorie die optischen Konstanten des Materials der das Licht absorbierenden und abbeugenden Kugeln berücksichtigen müsse.

G. Mie[3]) hat dieses interessante Problem gelöst und gezeigt, daß bei Metallkügelchen der hier in Betracht kommenden Größen die erste elektrische Schwingung, die sogenannte Rayleighsche Strahlung, für die Farbe des von den Partikeln in senkrechter Richtung zum einfallenden Strahle zerstreuten Lichtes in genügender Annäherung charakteristisch wird.[4])

Betrachten wir den Fall, daß eine ebene Welle auf eine solche Kugel einfällt, dann wird der Gesamtbetrag des von dieser Kugel abgebeugten Lichtes einer Größe proportional, die von dem Teilchen mit dem Radius a und der Wellenlänge λ und von den optischen Konstanten des Materials der Kugel abhängt. Die Gesamtstrahlung wird der Größe

$$F_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \frac{1}{\varrho^3} \left| \frac{3 a_1^1}{2} \right|^2 \tag{15}$$

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 112. p. 203. 1903.

2) F. Pockels, Physik. Zeitschr. 5. p. 152. 1904. F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. 5. p. 387. 1907.

3) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. p. 377. 1908.

4) Fur dielektrische Kugeln hat sich die Berücksichtigung mehrerer Partialwellen als notwendig erwiesen.

proportional. Hier bedeutet

$$\varrho = \frac{2\pi a}{\lambda}$$

und a_1^1 eine Größe, die durch

$$(16) \qquad a_n^1 = \frac{\psi_n(\varrho)\,\psi_n'(N\varrho) - N\psi_n'(\varrho)\,\psi_n(N\varrho)}{\zeta_n(\varrho)\,\psi_n'(N\varrho) - N\zeta_n'(\varrho)\,\psi_n(N\varrho)} \quad ^1)$$

definiert ist.

Bei Metallen tritt als Materialkonstante der komplexe Brechungsexponent N ein, wobei

$$(17) \qquad N = \nu(1 - ik)$$

zu setzen ist, wenn ν hier der gewöhnliche Brechungsindex nnd k der Absorptionsindex ist. Es wird hier die Materialeigenschaft durch zwei Größen dargestellt, die selbst mit der Wellenlänge variieren.

So ergibt sich das Maximum der Ausstrahlung einer Kugel vom Radius a, deren optisches Verhalten durch Konstante des massiven Materials N gekennzeichnet ist, bei einer ganz bestimmten Wellenlänge.

Verfasser[2]) hat weiter aus der Farbe des von *einzelnen* Metallpartikeln abgebeugten Lichtes auf die Größe der *einzelnen* Partikel zu schließen gesucht und zu diesem Zwecke die Berechnung der Farbe des von Gold- und Quecksilberkügelchen[3]) in Gasen abgebeugten Lichtes bereits durchgeführt.

---

1) Hierin bedeuten

$$\psi(\varrho) = \left(\frac{\pi\varrho}{2}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(\varrho) = \frac{\varrho^{n+1}}{1\cdot 3\cdot 5\cdot (2n+1)}\left[1 - \frac{\left(\frac{\varrho}{2}\right)^2}{1!\,\frac{2n+3}{2}} + \frac{\left(\frac{\varrho}{2}\right)^4}{2!\,\frac{2n+3}{2}\,\frac{2n+5}{2}} - \cdots\right],$$

$$\zeta(\varrho) = \left(\frac{\pi\varrho}{2}\right)^{1/2} H^2_{n+1/2}(\varrho) = e^{i\frac{\pi}{2}(n+1)}\, e^{-i\varrho}\left[1 - \frac{i}{2\varrho}\,\frac{n(n+1)}{1!} - \frac{1}{(2\varrho)^2}\cdot\frac{(n-1)n(n+1)(n+2)}{2!} + \cdots\right].$$

Hierin bedeutet J die Besselschen, H^2 die Hankelschen Zylinderfunktionen.

2) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **15**. p. 952. 1914.

3) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **16**. p. 227. 1915.

Die Kurvenzüge, welche für Kugelradien bis $1 . 10^{-5}$ cm die Intensität des abgebeugten Lichtes als Funktion der Wellenlänge bei Au- und Hg-Kugeln darstellen, sind in Fig. 1 u. 2 abgebildet.[1])

Da es sich bloß darum handelt, das Ausstrahlungsspektrum der Kügelchen festzulegen und nicht die absolute Intensität der Ausstrahlung des Einzelkügelchens, wurden hier die

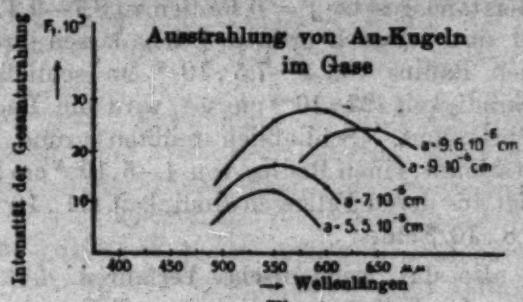


Fig. 1.

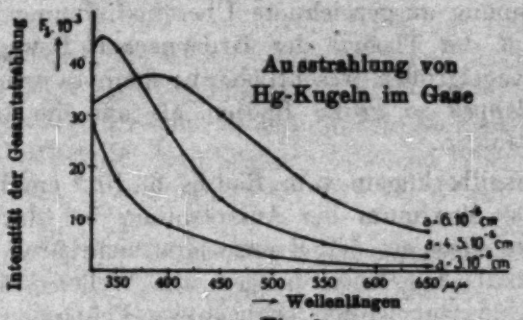


Fig. 2.

maßstabgerechteren Kurven für die Gesamtstrahlung einer Suspension konstanter Konzentration für jede Teilchengröße angegeben.

Aus diesen Kurven geht hervor, daß die *Kügelchen mit zunehmendem Radius längere Wellen selektiv abbeugen.*

Im Speziellen müssen Goldkugeln vom Radius zirka $8{,}5—9{,}6 . 10^{-6}$ cm besonders stark orangefarbiges Licht, solche vom Radius $6{,}5—7{,}5 . 10^{-6}$ cm gelbes Licht mit grünem

1) Ich gebe hier eine nochmalige Reproduktion dieser Kurven, weil sich bei der seinerzeitigen Publikation der Goldkurven ein, wenn auch belangloser, Irrtum eingeschlichen hat.

Stiche, und noch kleinere, etwa Kugeln vom Radius $4—5 . 10^{-6}$ cm, grünliches Licht abbeugen.

Dieses Resultat der Theorie erfuhr durch die Beobachtung an Einzelteilchen des Goldes eine auffallende Bestätigung.[1]) Denn Goldpartikeln, deren Radien aus der Orangefarbe des zerstreuten Lichtes zu $8,5—9,6 . 10^{-6}$ cm geschätzt wurden, ergaben aus ihrer Fallgeschwindigkeit ($36—38 . 10^{-4}$ cm/sec) nach dem Widerstandsgesetze $f = 0$ Radien zu $8,7—9,8 . 10^{-6}$ cm. Gelbe Partikel mit schwach grünem Stiche lassen ihrer Farbe nach auf einen Radius von $6—7,5 . 10^{-6}$ cm schließen; aus der Fallgeschwindigkeit ($24 . 10^{-4}$ cm/sec) wird ein Radius von $6,9 . 10^{-6}$ cm bestimmt. Schließlich müßten grüne Partikel, rein optisch bestimmt, einen Radius von $4—5 . 10^{-6}$ cm besitzen; tatsächlich folgt aus deren Fallgeschwindigkeit ($11 . 10^{-4}$ cm/sec) ein Radius $3,8 . 10^{-6}$ cm.

Während also das mechanische Verfahren der Größenbestimmung aus der Fallgeschwindigkeit und die rein optische Größenbestimmung ausgezeichnete Übereinstimmung ergaben, wichen die aus der Theorie der Brownschen Bewegung erschlossenen Kugelgrößen wesentlich ab; denn es würden aus ihr nahezu *doppelt* so große Radien als aus der optischen Beobachtung folgen.

Bei Quecksilberkugeln vom Radius $6 . 10^{-6}$ cm liegt beispielsweise das Maximum der Ausstrahlung bei der Wellenlänge 380 $\mu\mu$, also an der Grenze des sichtbaren Lichtes. Große Quecksilberkügelchen beugen alle Wellen stärker ab, wodurch sich das tatsächlich beobachtete Phänomen erklärt, daß diese Teilchen im abgebeugten Dunkelfeldlichte einen weißlichen Ton aufweisen und nur die kleinsten Kügelchen blau erscheinen.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, den Radius einer Kugel bei optisch kontrastreichem und definiertem Material direkt aus der Farbe des beobachtbaren abgebeugten Lichtes zu bestimmen. Die mikroskopische Größenbestimmung ist im submikroskopischen Gebiete fortgesetzt.

Dieses Verfahren wollen wir nun zunächst auf Goldpartikel anwenden.

---

1) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. 15. p. 592. 1914.

Goldpartikel Nr. 2 (p. 39) hatte im Dunkelfelde orangefarbiges Licht ausgestrahlt. Unter der Voraussetzung von Kugelgestalt und Dichte des metallischen Goldes lassen die Grenzen der Widerstandsgesetze ($f = 0$ und $f = 1$) einen Radius zwischen 10,3 und $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm erwarten. Die obigen Erörterungen bestätigen aus der Farbe des abgebeugten Lichtes einen solchen zu $9{,}6—8{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm. Aus der Theorie der Brownschen Bewegung hingegen würde für dieses Goldteilchen $a = 14 \cdot 10^{-6}$ cm, ein wesentlich größerer Radius, resultieren.

Die optische Bestimmung bestätigt die Richtigkeit und Anwendbarkeit der Widerstandsgesetze und legt klar, daß die aus der Brownschen Bewegung ermittelten Radien bei kleinen Goldpartikelchen als zu groß erscheinen.

Es läßt dieses Resultat bereits die Schlußweise gerechtfertigt erscheinen, daß auch Partikel, deren Dimensionen unter der Lichtwellenlänge liegen,

1. die Dichte der kompakten Masse haben, und
2. daß die optischen Eigenschaften solcher Kügelchen durch zwei von der Wellenlänge abhängige, an der kompakten Masse gemessene optische Konstanten gekennzeichnet sind.

Auf die nähere Besprechung soll noch zurückgekommen werden.

§ 8. Größenbestimmung an noch kleinerem Materiale.

Das entwickelte Verfahren ist weiterer Anwendung fähig. Für diesen Zweck wurde ein Material gesucht, das sich wegen seiner optischen Eigenschaften noch besser eignet als die vom Verfasser bisher beschriebenen Gold- und Quecksilberteilchen.

Sind schon die prachtvollen Farbenerscheinungen der Suspensionen des Silbers in Flüssigkeiten mehrfach Gegenstand der Erörterung gewesen, so treten solche Farbenerscheinungen bei den Suspensionen des Silbers in Gasen noch deutlicher hervor. Kleine Silberpartikel, hergestellt in inerten Gasen, die wegen ihres starken Reflexionsvermögens verhältnismäßig leicht zu verfolgen sind, zeigen in Dunkelfeldbeleuchtung besonders charakteristische Farbenphänomene. Man sieht auf dunklem Hintergrunde blaue, grüne, gelbe und orange Partikel in scharfer Dissonanz.

Das Problem der Größenbestimmung der Kügelchen aus ihrer Fallgeschwindigkeit, aus ihrer Brownschen Bewegung und aus ihrer Farbe legte hier ein langwieriges und interessantes, theoretisches und experimentelles Spezialstudium in zwei Größenordnungen nahe: einesteils in jener, in der noch deutliche Fallbewegung der Silberteilchen im Gase konstatiert wurde, das ist an Partikeln bis zu Radien von ca. $6 \cdot 10^{-6}$ cm; mit diesen allein will ich mich in vorliegender Studie befassen. Andererseits an solchen kleinsten noch wahrnehmbaren Größen von $a = 3—6 \cdot 10^{-6}$ cm.

Diese Spezialuntersuchungen wurde von G. Laski[1]) durchgeführt; es soll hier nur das in Übereinstimmung mit deren Ausführungen gewonnene allgemeine optische Bild beschrieben und gedeutet werden. Auch soll die Größenbestimmung an von mir vorgenommenen Versuchen im Anschlusse an die dort ausgeführten Berechnungen nur bis in jene Dimensionen verfolgt werden, in welchen die Größe aus der Farbe, aus der Brownschen Bewegung *und* aus der Fallgeschwindigkeit beurteilt werden kann; bezüglich der Resultate an jenen kleinsten Partikeln, bei welchen die Fallbewegung von der Brownschen Bewegung bereits überdeckt wird, muß auf die erwähnte Spezialuntersuchungen verwiesen werden.

Die dortselbst veröffentlichten Kurven geben die Resultate der Berechnungen der Ausstrahlung von Silberkugeln wieder. Diesen Berechnungen liegen die komplexen Brechungsexponenten N zugrunde[2]), so wie sie sich aus den Messungen von Hagen und Rubens ergeben.[3])

---

1) G. Laski, Größenbestimmung submikroskopischer Partikel aus optischen und mechanischen Effekten. Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **126.** p. 601. 1917; Ann. d. Phys. **53.** p. 1. 1917.

2) Vgl. die Tabelle der komplexen Brechungsexponenten N, Anhang, p. 76.

3) Es wurde in der neueren Literatur vielfach die Frage der Abhängigkeit der optischen Konstanten der Metalle von der Schichtdicke behandelt. Schon Drude fand, daß eine Schicht von der Dicke $6 \cdot 10^{-6}$ cm sich nahezu wie eine massive Schicht verhält; die neuesten und ausführlichsten Untersuchungen der optischen Konstanten des Silbers von H. Fritze ergeben, daß bereits bei $8—10 \cdot 10^{-6}$ cm Schichtdicke praktisch eine Konstanz des Absorptions- und Reflexionsvermögens eintritt. Vergleicht man den Durchmesser der beobachteten Teilchen mit dieser Schichtdicke und zieht in Betracht, daß die kleinsten der in dieser Arbeit

Silberteilchen unterhalb des Radius von ca. $3 \cdot 10^{-6}$ cm können in Dunkelfeldbeleuchtung nur schwer sichtbar sein, weil sie hauptsächlich ultraviolettes Licht ausstrahlen. Etwas größere Teilchen erscheinen in gesättigtem Violett, noch größere blau; mit wachsendem Teilchenradius wird die Farbe grün, dann gelb, schließlich orange. Dabei werden die Maxima der Ausstrahlung immer flacher, so daß auch Komplementärfarben mitstrahlen.

Das Maximum der Ausstrahlung der Silberkugeln verschiebt sich der Theorie nach mit zunehmenden Radien nach längeren Wellen.

Die Farbe von Silberteilchen bestimmter Größe wurde aus der Wellenlänge des Strahlungsmaximums schätzungsweise festgelegt.

Daraus kann man folgern, daß Kügelchen mit Radien über $10 \cdot 10^{-6}$ cm in orangefarbigem Lichte erstrahlen, solche vom Radius $9—10 \cdot 10^{-6}$ cm in gelbem Lichte mit orangefarbigem Stich, solche vom Radius $8—9 \cdot 10^{-6}$ cm in gelbem Lichte und schließlich solche von $6—7{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm mit immer stärker grünem Einschlag, je kleiner die Kügelchen werden. Kügelchen vom Radius $7 \cdot 10^{-6}$ cm strahlen am stärksten Licht von der Wellenlänge $\lambda = 500\ \mu\mu$ aus.

Seither hat G. Laski[1]) mit Berücksichtigung der spektralen Intensitätsverteilung im eingestrahlten Lichte die resultierende, zur Beobachtung gelangende Mischfarbe des Einzelteichens unter Heranziehung der Grundempfindungstheorie berechnet. Aus diesen Berechnungen ergibt sich eine Zuordnung der Farben zu den Kugelradien, welche der oben angegebenen entspricht.

Es sollen nun damit die Ergebnisse der Beobachtung verglichen werden.

Das optische Bild, das sich im Mikroskope bei Dunkelfeldbeleuchtung darbot, zeigte auf dunklem Hintergrunde leuchtende Pünktchen mit den für Silberpartikel charakteristischen

---

untersuchten Silberkügelchen Radien von $6 \cdot 10^{-6}$ cm nicht unterschreiten, so folgt, daß in den vorliegenden Berechnungen eine Variation der optischen Konstanten mit der Größe der Teilchen nicht mehr in Betracht kommt.

1) Gelangt in der physik. Ztschr. zum Abdrucke.

Farbenphänomenen und starker Lichtintensität. Wie die optischen Kurven es erwarten ließen, zeigten die blauen und grünen Partikel einen gesättigten Farbenton, während neben ausgesprochen gelben Partikeln auch solche mit grünlichem Stiche und orangefarbige vorhanden waren. Purpurviolette Teilchen hatten so ausgesprochen heftige Brownsche Bewegung, daß sie nur für kleine Bruchteile von Sekunden im Gesichtsfelde aufblitzten; man hatte es hier vermutlich mit den kleinsten noch beobachtbaren Teilchen zu tun. Die blauen und grünen Partikel waren in starker Brownscher Bewegung begriffen, welche die Fallbewegung vollkommen überdeckte, Partikel in gelblichen Tönen hingegen ließen trotz ihrer Brownschen Bewegung eine deutliche Falltendenz erkennen, während lichtstarke, tieforangefarbige Silberpartikel sich in deutlich verfolgbarer Fallbewegung befanden; hellglänzende, weiße Partikel fielen verhältnismäßig rasch.

Ein Zusammenhang zwischen Farbe und Fallgeschwindigkeit der Teilchen ist auf den ersten Blick erkennbar; denn jene Teilchen, welche langwelliges Licht abbeugen, fallen deutlich; je kurzwelliger die Kügelchen strahlen, desto langsamer wird deren Fallbewegung, welche schließlich mit den benutzten optischen Mitteln über die Strecke $11{,}4 \cdot 10^{-3}$ cm bei blauen Partikeln nicht mehr konstatiert werden konnte. Ebenso ist eine Aussage über die tiefgrünen Partikeln durch die starke Brownsche Bewegung sehr erschwert.

Es werden hier auch nur Folgerungen aus den Erscheinungen an größeren Kügelchen, einschließlich der grünen, gezogen.

Zum genaueren quantitativen Vergleiche sind die im An-Anhange der Abhandlung über die Photophorese[1]) publizierten Messungen an Silber (Protokoll Nr. 1, 22, 15, 14, 16, 17, 19, 18, 21, 4) nach steigenden mittleren Fallgeschwindigkeiten geordnet; jedem Radius ist die beobachtete Farbe hinzugefügt.

Die aus den Farbentönen ermittelten Radien stimmen wieder mit den Radien aus der oberen Grenze der Widerstandsgesetze überein. Die Brownsche Bewegung gibt wieder viel zu große Werte.

So würde z. B. ein Partikel, welches aus der Farbe auf den Radius $8—9 \cdot 10^{-6}$ cm schließen läßt, zufolge seiner Fall-

1) Vgl. Ann. d. Phys. 1918. (Eine dieser Abandlung nachfolgende.)

Tabelle.

Part. Nr.	Beobachtete Farbe	Mittlere Fallgeschwind. $v \cdot 10^3$	Radius $\cdot 10^6$ cm			
			aus der Farbe	aus dem Widerstandsgesetz $f=0$	aus dem Widerstandsgesetz $f=1$	aus der Brownschen Bewegung
1	grüngelb[1])	1,23	6— 7	6,4	4,5	
22	gelb[1])	1,47		7,2	5,1	
15	„	1,57		7,6	5,5	18,4
14	„	1,69	7— 9	8,0	5,8	
16	„	1,99		8,9	6,6	11,9
17	„	2,32		9,9	7,5	15,3
19	gelb m. Stich ins Orange	2,33	9—10	10,0	7,6	16,5
18	„	2,39		10,0	7,6	
21	orangegelb	3,32	10—13	12,4	9,7	
4	orange	3,86		13,6	10,8	

geschwindigkeit einen solchen von 7,5—9,9 . 10^{-6} cm, seiner Brownschen Bewegung nach aber einen von 15,3 . 10^{-6} cm besitzen.

Auch hier folgt also die Gültigkeit der Widerstandsgesetze der Stokes-Cunninghamschen Art aus rein optischen Gründen, und zwar nahe jener Grenze, die schon aus Versuchen rein mechanischer Art, z. B. von Knudsen-Weber[2]) und Mc Keehan[3]), nahegelegt war.

Daraus kann die wichtige Folgerung gezogen werden, daß einerseits die beobachteten Partikel mit Recht als Kugeln anzusehen waren und andererseits *auch noch für diese Kugeln unter der Wellenlänge des Lichtes die Dichten der kompakten Masse in Rechnung zu stellen sind*; denn während die aus den Widerstandsgesetzen gerechneten Größen die Dichten des kompakten Materials als Voraussetzung enthalten, liegen den optischen Berechnungen nur zwei *optische*, mit der Wellenlänge variable, im komplexen Brechungsexponenten N vereinigte Konstante zugrunde.

Seither hat I. Parankiewicz[4]) in einer ausführlichen Untersuchung die Größen von kleinen Schwefelkugeln in

1) Nach der Raddaschen Farbenskala wird diese Farbe eher mit grün zu bezeichnen sein. Auch die kleineren der als gelb bezeichneten Partikel (vgl. p. 51) haben einen umso stärkeren grünen Einschlag, je kleiner sie sind.

2) M. Knudsen-Weber, Ann. d. Phys. **36.** p. 981. 1911.

3) Mc Keehan, Physik. Zeitschr. **12.** p. 707. 1911.

4) I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. **18.** p. 567. 1917.

reinstem Argongase einesteils aus der Farbe des abgebeugten Lichtes und andererseits aus deren Fallgeschwindigkeit ermittelt und so das Verfahren auf dielektrische Teilchen erweitert. Beide Arten der Größenbestimmungen geben vollkommen übereinstimmende Resultate.

Das Resultat ist nicht erstaunlich; denn die Behauptung mehrerer Autoren, man hätte es bei Metallkugeln in Gasen nicht mit solchen, sondern mit nichtkugelförmigen Objekten anderer Dichte zu tun, gründet sich *nirgends* auf einen Nachweis und war bloß eine Behauptung, zu der man sich berechtigt glaubte, als sich die von den Kügelchen getragenen Ladungen nicht mit den erwarteten Elementarquanten identifizieren ließen.

In den letzten Jahren wurden auch eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, welche zwar nicht so direkt wie der photographische und optische Beweis sind, jedoch ist jeder von diesen auf verschiedenem Wege und mit so ausreichender Gründlichkeit geführt, daß auch diese hier herangezogen zu werden verdienen. Mehrere von denselben sind *ohne* jeden Zusammenhang mit der Diskussion um die Elektronenfrage entstanden.

§ 9. Weitere Beweise der Kugelgestalt.

1. R. Gans[1]) berechnete 1915 jene Absorptionen, welche beim Durchgange des Lichtes durch Flüssigkeiten, in welchen stäbchen- oder blättchenförmige Metallpartikel (verlängerte oder abgeplattete Rotationsellipsoide) suspendiert sind, eintreten müßten. Führte ihn schon die Lage und Form der gerechneten und sodann gemessenen Absorptionskurven rubinroter, kolloidaler Goldlösungen zu dem Schlusse, daß diese eindeutig ihre Entstehung kugelförmigen Goldpartikeln verdankten, so suchte er weiter festzustellen, ob dieses Ergebnis allgemeinen Charakters oder mehr zufälliger Natur sei. Er ging zur Bestimmung der Form submikroskopischer, kolloidaler Silberteilchen über.

Auch hier ergibt die Rechnung, daß in solchen Lösungen die Absorptionskurve von der Teilchenform abhängen muß, so daß umgekehrt aus den optischen Eigenschaften der Lösungen auf die Form der Silberpartikel rückgeschlossen werden

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 37. p. 881. 1912; 47. p. 270. 1915; Physik. Zeitschr. 13. p. 1185. 1912.

kann. So kam er zu dem Schlusse, daß die Silberpartikel mit großer Annäherung Kugelgestalt haben müßten; denn das an Argentum kolloidale gemessene Absorptionsmaximum fiel ganz in die Nähe des theoretisch für Kugeln sich ergebenden.

2. Auf ganz anderem Wege kamen neuerdings H. Diesselhorst und H. Freundlich[1]) zu Verfahren, welche über die Gestalt solch kleiner suspendierter Teilchen in Flüssigkeiten entscheiden sollten. Bei Fließversuchen mit Solen ändert sich naturgemäß die räumliche Orientierung der suspendierten Teilchen; dies hat wiederum zur Folge, daß sich bei nichtkugelförmigen Teilchen das Tyndallicht und andere optische Phänomene beim Fließen der Flüssigkeit ändern; bei kugelförmigen Teilchen können sich solche Änderungen nicht bemerkbar machen.

Auf diesem Wege konnte man nach Ansicht der Autoren sogar scheibchen- und stäbchenförmige Teilchen voneinander unterscheiden.

Als Beispiel kugelförmiger Objekte führen Diesselhorst und Freundlich nach dem Bredigschen Verfahren suspendierte Platinteilchen an. Dieses Resultat stimmt wieder vollkommen mit den von Konstantinowsky[2]) aufgenommenen Mikrophotographien einzelner Platinteilchen überein, durch welche bekanntlich deren strenge Kugelform direkt nachgewiesen wurde.

Aber auch an Kollargol und Goldsolen wiesen Diesselhorst und Freundlich die Kugelgestalt nach.

Sowohl Gans wie Diesselhorst und Freundlich haben also aus dem *Gesamtverhalten* von Flüssigkeitssuspensionen der Edelmetalle auf die Kugelgestalt der einzelnen Partikel geschlossen.

Im Laufe der Diskussion über die Elektronenfrage sind schon vor diesen summarischen Beweisen eine Reihe von Untersuchungen geführt worden, welche diesbezüglich weiter gingen und aus Beobachtungen an *einzelnen* Teilchen auf die Gestalt derselben zu schließen versuchten. So folgen zwei Beweise aus dem optischen Bilde der Dunkelfeldbeleuchtung.

---

1) H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Physik. Zeitschr. 17. p. 117. 1916.

2) D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 49. p. 893. 1916.

3. Im Dunkelfeldbilde zeigen die Metallpartikel durchaus sogenannte normale Beugungsscheibchen; wären sie blättchen- oder stäbchenförmig, dann müßte insbesondere beim freien Fallen im Raume ein Flimmern zu sehen sein, da die Sichtbarmachung linearer, submikroskopischer Gebilde vom Azimut der Beleuchtung abhängt. Eine solche Erscheinung war selbst bei aufmerksamer Beobachtung nicht zu bemerken (Siedentopfs Beweis).[1])

4. Im elektrischen Felde richtet sich ein geladenes lineares Teilchen in die Richtung der Kraftlinien. Es müßte, falls eine Dimension erheblich von den anderen abwiche, bei der Empfindlichkeit der von uns erörterten optischen Methode mit Einschalten des Feldes eine Änderung der optischen Effekte eintreten.

Die unter 3 und 4 besprochenen Erscheinungen sind an Edelmetallen und Quecksilber nicht vorhanden. Dagegen ist z. B. unregelmäßige Struktur im Dunkelfelde mit ausreichenden Aperturen direkt kenntlich an Partikeln von Terpentinruß, an Verbrennungsprodukten von Magnesium, an Zerstäubungsprodukten des Zinks in sauerstoffreicher Luft usw.

5. Ein weiterer Beweis ergibt sich aus der Gleichheit der auf Grund der Brownschen Bewegung getrennt berechneten Beweglichkeiten aus den Steig- und Fallzeiten eines Partikels. Wo sich dieselben abweichend ergaben, ist dies in der noch nicht genügend gehäuften Statistik und nicht in etwaigen Abweichungen von der Kugelgestalt begründet; denn die Annahme einer nicht kugelförmigen Materie hätte auf Grund anderer mit diesen Partikelchen vorgenommener Beobachtungen zu Widersprüchen geführt.[2])

Der direkte Nachweis bis zu Größen $6—7 \cdot 10^{-6}$ cm wurde durch die Mikrophotographien geführt; diese sind, wie wir in vorliegender Studie erneuert feststellten, bis zu der genannten Größenordnung der direkteste, überzeugendste und strikteste Beweis der Kugelgestalt der verdampften und in innerten, getrockneten Gasen sodann erstarrten Edelmetalltröpfchen.

---

1) H. Siedentopf, Physik. Zeitschr. 11. p. 6. 1910.

2) Näheres darüber vgl. D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 48. p. 80. 1915.

Damit halten wir die von uns aufgeworfene Frage nach Dichte und Gestalt der Flüssigkeitströpfchen und der Metallteilchen nunmehr für abgeschlossen.[1])

Es war also unrichtig, wenn von manchen Autoren in den Abweichungen von einem Elektronenwerte in der Größenordnung $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh., zu welchen man auf Grund der wiederum bewiesenen Voraussetzungen 2 (p. 15) geführt wird, ein Argument gegen die Kugelgestalt oder die Dichte erblickt wurde.

Kurz zusammengefaßt, wurden drei Wege für die Größenbestimmung der Partikel besprochen. Jeder ist einem ganz anderen Bereiche der Physik entnommen. Es wurden die Kugelgrößen 1. auf dem den Gesetzen der reinen Mechanik entspringenden Wege, 2. auf einem statistisch thermodynamischen und 3. auf einem rein optischen erschlossen. Der statistisch thermodynamische weicht, wenn auch meist in die beiläufige Größenordnung fallend, von den anderen ab.

Mit der Übereinstimmung der beiden anderen Wege, des optischen und des mechanischen, wollen wir es aber nicht genügen lassen, sondern es wird ein weiterer Weg gesucht. Da auf diesem Gebiete für die zur Sprache kommenden Dinge noch wenig bekannt ist, sei es gestattet, diesen Weg etwas ausführlicher in der dieser Abhandlung nachfolgenden „Die Photophorese" zu begründen und nunmehr zum Probleme der elektrischen Ladungen zurückzukehren.

Zur absoluten Atomistik.

§ 10. Die elektrischen Ladungen der Silberkügelchen und Ladungen der Kügelchen anderen Materiales (Öles usw.).

Die genaue und gesicherte Feststellung der Kugelgestalt der Partikel hat uns befähigt, einen großen Teil der in p. 15,

1) Die Behauptung R. A. Millikans (diese Annalen **50**. p. 742. 1916 usw.), daß die von mir zum Beweise der Kugelgestalt der Edelmetalle und des Quecksilbers ausgeführten Mikrophotographien sich bloß auf Kügelchen vom 10—100fachen Durchmesser jener beziehen, welche ich den Ladungsmessungen zugrundelegte, entbehrt der Richtigkeit, wie dies aus den Ausführungen und aus den mitphotographierten Maßstäben in den Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **123**. p. 53. 1914 sowie in diesen Annalen **44**. p. 657. 1914 bereits klar hervorging. Die im Dunkelfelde mit Apertur 0,3 der Ladungsmessung unterzogenen Kügelchen sind in ihrer Größenordnung identisch mit den niedergeschlagenen und sodann mit Apertur 1,3 im direkten Bilde aufgelösten.

27 und 36 aufgerollten Diskrepanzen zu beantworten, und zwar dahin, daß

1. Widerstandsgesetze von der Art des Stokes-Cunninghamschen [Formel(8) obere Grenze], für kugelförmige Objekte der in Betracht kommenden Größenordnung, zuverlässige Resultate ergeben, daß ferner bei Zutreffen der diesbezüglichen Voraussetzungen (verdünnte Gase) die Knudsen-Webersche [Formel (5), p. 10] Korrektur einzutreten hat;

2. Metallkügelchen, wie Flüssigkeitströpfchen der hier bei Ladungsbestimmungen in Betracht kommenden Art die Dichten der kompakten Massen aufweisen.

Somit kann das durch selbständige mechanische (Knudsen-Weber, Mc Keehan), optische (Beugung des Lichtes) Untersuchungen fundierte Widerstandsgesetz auf solche Kügelchen angewendet, und insbesondere auf Grund dieser Erfahrungen jene elektrische Ladung bestimmt werden, welche das Kügelchen trägt.

Damit können wir darangehen, an solchen Kügelchen jenen Teil der Frage 3 (p. 15) über das Auftauchen von Ladungen zu beantworten, welche kleiner sind als ein von der Theorie statuiertes Elektron bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh.

Hierzu dienen zunächst wieder dieselben Silberkügelchen, an welchen wir außer der Farbe die Geschwindigkeiten im Gravitationsfelde, im Strahlungsfelde[1]) und auch solche im elektrostatischen Felde festgestellt haben. Wir geben deren elektrische Ladungen, welche aber nunmehr nach *drei*[2]) voneinander unabhängigen physikalischen Prinzipien übereinstimmend fundiert sind, an.

Diese wurden in die Tabelle p. 124 der Abhandlung „Die Photophorese" aufgenommen und ergeben folgende Zahlen:

$$+ 3{,}3, \quad + 6{,}8 \quad - 1{,}1, \quad + 1{,}1,$$
$$- 14{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einheiten.}$$

Zu diesen Ladungen treten noch die in § 5 am Goldkügelchen sowie an den Ölkügelchen konstatierten und nach demselben Widerstandsgesetze berechneten hinzu. Diese sind z. B.

---

1) Bezüglich dieser Bestimmung wird auf die erwähnte Abhandlung „Die Photophorese" verwiesen.

2) Vgl. Anmerkung auf vorhergehender Seite.

$2{,}5 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. (an Goldpartikel Nr. 2),
$7{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. (an Ölkügelchen Nr. 10),
$2{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. (an Ölkügelchen Nr. 18).

Die Ladungen sind nicht als Multipla einer postulierten Einheitsladung bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. darzustellen.

Man ersieht ferner, daß *elektrische Ladungen in Gasen nachweisbar sind, welche kleiner sind als das von der Theorie postulierte Quant $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh.* Solche Ladungen gehören nicht zu den Ausnahmen, sondern finden sich häufig an Metallkügelchen, an Ölkügelchen sowie an *allen* Materialien vor.[1])

Die Frage, ob ein Atom der Elektrizität überhaupt existiert, oder die engere, in welchen Größenordnungen ein solches Atom existieren könnte, bleibt damit noch offen. Zu ihrer teilweisen Lösung sei der Vergleich der Ladungen der Partikel untereinander herangezogen (*relative Atomistik*).

Es wäre unzweckmäßig, die Grundlagen der relativen Atomistik durch Ladungsmessungen an stets verschiedenen Probekörpern mit von Ladung zu Ladung variierenden Gewichten *mg* des Trägers zu untersuchen und so eine variable Größe mehr in den Bedingungsgleichungen bzw. Bedingungsungleichungen (vgl. p. 33 u. 34) zu belassen. Es sei vielmehr versucht, ein *objektives* und von jeder Willkür freies Urteil über die Ladungen zu gewinnen, welche *ein und derselbe* Probekörper hintereinander annehmen und so lange stabil beibehalten kann, bis er durch äußere Ursachen wieder in einen anderen Ladungszustand versetzt wird.

Wir betreten damit jenen Weg, welchen wir bei Aufrollung der Diskrepanzen zur Lösung dieser Frage gangbar fanden (vgl. p. 36 Punkt 5).

---

1) Vgl. E. Weiss, Ladungsmessungen an Silberteilchen. Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 120. p. 1025. 1911. Unter 126 Teilchen trugen 47 Ladungen unter dem Elektron, da die nunmehr als richtig erkannte Berechnungsweise zugrundegelegt werden muß. Derartige Ladungen finden sich in den Messungen aller anderen Autoren vor.

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei Ölkügelchen. Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß auch A. Joffé in seiner russischen Originalabhandlung 1913 für die Ladung von einzelnen Quecksilberkugeln in großen Intervallen schwankende Werte der Größenordnung $3 \cdot 10^{-11}$ bis $2 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. erhielt, ein Umstand, der in der deutschen Literatur unbekannt geblieben ist.

Als Probekörper sei ein mit einem Flüssigkeitszerstäuber nach Art von Millikan erzeugtes Ölkügelchen in jener Größenordnung gewählt, welche Millikan zur Grundlage seiner Messungen genommen hat.

Relative Atomistik.

§ 11. Ist in der sogenannten „Loi des multiples entiers“ [1]) in Gasen eine Gesetzmäßigkeit aufgefunden, welche positive Aussagen über die Natur der Elektrizität zu machen erlaubt?

Insbesondere gehen wir zur Behandlung der hier im Paragraphentitel aufgerollten Frage über, ob wir aus solchen Verhältnissen der Ladungen, die ein und dasselbe Partikel hintereinander annimmt, über die atomistische Konstitution der Elektrizität etwas auszusagen vermögen.

Denn dieses vermeintliche Naturgesetz sagt — seine Richtigkeit zunächst vorausgesetzt — seiner Formulierung nach nichts über Zusammenhang oder Verbindung der Elektrizität mit der *Materie* in Gasen aus und kann beispielsweise den Faradayschen Gesetzen in den Flüssigkeiten nicht an die Seite gestellt werden. Denn die Größe der Ladung der Kügelchen soll auch nach den theoretischen Anschauungen nicht nur von der Art, sondern auch von der Menge der Materie, mit der sie gekoppelt ist[2]), unabhängig sein.

Zur Überprüfung des Gesetzes werde zunächst der Radius eines Öltröpfchens (Partikel Nr. 38, Protokoll, Anhang p. 78) aus der gemessenen Serie der Fallzeiten v_f unter Zugrundelegung des Widerstandsgesetzes, das auch Millikan benutzte, zu $a = 79{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm bestimmt. Es ist dies ein Kügelchen der mittleren Größenordnung der von Millikan gemessenen Partikelchen.

Aus diesem Kügelchen konnte aus der ersten Steiggeschwindigkeit v_{e_1} (bei der Feldstärke $\mathfrak{E}_1$) eine Ladung

$$e_1 = 48{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.},$$

nach einer herbeigeführten Umladung aus der 2. Gruppe von Steiggeschwindigkeiten v_{e_2} (bei der passenden Feldstärke $\mathfrak{E}_2$) eine zweite Ladung

---

1) Vgl. § 4, p. 27.

2) Vgl. die Formulierung nach R. A. Millikan, p. 766.

$$e_2 = 17{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

bestimmt werden.

Dies könnte zunächst in Übereinstimmung mit jener Gruppe der Autoren, welche ein Elektrizitätsatom in der Größe von $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. zu finden glauben (p. 18), als ein für eine Atomistik der Elektrizität in dieser Größenordnung sprechendes Resultat gedeutet werden.

Denken wir uns im Sinne der Anschauungen dieser Autoren die beiden Ladungen aus gleichen Quanten zusammengesetzt, und suchen wir ein approximatives Maß der beiden Ladungen e_1 und e_2 durch die Gleichungen:

$$e_1 = \bar{n}_1 \varepsilon, \quad e_2 = \bar{n}_2 \varepsilon \quad (\bar{n}_1, \bar{n}_2 \text{ ganze Zahlen}).$$

Es ergäbe sich aus der Ladung e_1 die sogenannte Elementarladung zu

$$\bar{\varepsilon} = \frac{e_1}{10} = 4{,}83 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.},$$

ein Wert, der mit dem von der Theorie postulierten Elektron sehr gut übereinstimmt und beispielsweise sich von dem durch Millikan experimentell bestimmten bloß um *Promille* unterscheidet.

Aber auch die Repartition der zweiten Ladung des Ölkügelchens unter der Annahme seiner Zusammensetzung als vierfaches Quant ergäbe noch immer so hinreichende Übereinstimmung mit einem in dieser Größenordnung erwarteten Quant, so wie sie öfters von vielen Autoren angegeben wurde. Denn es folgt

$$\bar{\varepsilon} = \frac{e_2}{4} = \frac{17{,}3 \cdot 10^{-10}}{4} = 4{,}33 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Über den *wichtigsten* und *wesentlichsten* Punkt dieser Erörterung, über die Berechtigung, gerade eine Ladung um $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. als größtes gemeinschaftliches Maß der Ladungen e_1 und e_2, also als $\bar{n}_1$ und $\bar{n}_2$ gerade die ganzen Zahlen 10 und 4 zu wählen, kann dieses Verfahren, und wenn es auch graphisch oder rechnerisch an vielen Partikeln ausgeführt wird, nach den in § 4 (p. 27ff.) erörterten Grundsätzen nicht den geringsten Anhaltspunkt geben.

Wir befinden uns hier in vollkommener Übereinstimmung mit jenen Autoren, welche am Öltröpfchen Millikans Versuche nachgemacht haben und als Argument für solche oder

ähnliche Repartitionen ein in der theoretisch postulierten Größenordnung erwartetes Quant erkannten und hierin den schwächsten Punkt der ganzen Methodik in Offenheit zugaben, da das erwartete Resultat zur Voraussetzung gemacht werden muß (vgl. diesbezüglich Fußnote 1, p. 18, dieser Abhandlung).

Um zur objektiven Ermittlung der kleinstmöglichen, mit den Versuchen verträglichen Zusammensetzungszahlen für die Ladungen e_1 und e_2 sowie noch für eine dritte Ladung e_3 dieses Kügelchens überzugehen, wollen wir jene engen Grenzen der Spannungen V_1 bzw. V_2, welche deutliche Steig- bzw. Fallbewegung des Kügelchens einleiten, und zwar für jede Ladung *mehrmals* bestimmen und damit auf Grund unserer Ausführungen § 4 durch nachfolgende Ungleichungen ein Mittel zur objektiven Bestimmung (Verfahren 2, p. 37) der kleinsten aus den Versuchen zu deduzierenden n, entsprechend den *größten* ε, gewinnen.

Denn es sind die Ladungswerte e_1, e_2 sowie e_3 durch nachfolgende (den Ungleichungen 11, p. 33, entsprechend) Ungleichungen eingeengt:

$$\frac{m\,g}{51\ \text{Volt}/0{,}433\ \text{cm}} < e_1 < \frac{m\,g}{49{,}9\ \text{Volt}/0{,}433\ \text{cm}},$$

$$\frac{m\,g}{141{,}5\ \text{Volt}/0{,}433\ \text{cm}} < e_2 < \frac{m\,g}{140\ \text{Volt}/0{,}433\ \text{cm}},$$

$$\frac{m\,g}{66{,}5\ \text{Volt}/0{,}433\ \text{cm}} < e_3 < \frac{m\,g}{64{,}5\ \text{Volt}/0{,}433\ \text{cm}}.$$

Aus diesen Ungleichungen bestimmen sich entsprechend den Ungleichungen 12 und 13 (p. 33 u. 34)

$$\frac{V_2^{(u)}}{V_1^{(i)}} < \frac{e_1}{e_u} < \frac{V_1^{(u)}}{V_2^{(i)}}$$

unmittelbar für die Verhältnisse der Ladungen, die die Öltröpfchen hintereinander trugen, die Ungleichungen

$$2{,}742 < \frac{e_1}{e_2} < 2{,}832,$$

$$0{,}456 < \frac{e_2}{e_3} < 0{,}475.$$

Wir suchen nun, den Gleichungen

$$e_1 = n_1\varepsilon, \quad e_2 = n_2\varepsilon, \quad e_3 = n_3\varepsilon$$

entsprechend, jene Verhältnisse der *einfachsten* ganzen Zahlen, welche von obigen Ungleichungen eingeschlossen werden, also

$$2{,}743 < \frac{n_1}{n_3} < 2{,}832\,,$$

$$0{,}456 < \frac{n_2}{n_3} < 0{,}475\,.$$

Zwischen diesen Grenzen liegen nun folgende Verhältnisse *kleinster* ganzer Zahlen:

für $\frac{n_1}{n_3}$: $\frac{11}{4}$, $\frac{22}{8}$, $\frac{47}{17}$, $\frac{36}{13}$, $\frac{25}{9}$, $\frac{50}{18}$, $\frac{39}{14}$, $\frac{53}{19}$, $\frac{14}{5}$, $\frac{28}{10}$, $\frac{45}{16}$, $\frac{31}{11}$, $\frac{48}{17}$;

ferner für $\frac{n_2}{n_3}$: $\frac{6}{13}$, $\frac{7}{15}$, $\frac{8}{17}$, $\frac{9}{19}$.

Aus diesen Zahlenreihen folgt, als *einfachstes* Verhältnis der drei Zahlen,

$$n_1 : n_2 : n_3 = 22 : 8 : 17\,.$$

Diesen kleinsten Zahlen n entspricht jenes größte ε, das größte gemeinschaftliche Maß der Ladungen, jene größte Elektrizitätsmenge, aus der man sich die Ladungen e_1, e_2 und e_3 atomistisch aufgebaut denken kann.

Es ist nicht möglich, einfachere solche n, welche den Ungleichungen (Versuchsresultaten) entsprechen, zu bestimmen.

Insbesondere würde jedes Verhältnis noch einfacherer Zahlen für n_1, n_2 und n_3 als $22 : 8 : 17$ den Beobachtungen in den Ungleichungen (18)

$$(18)\qquad \left\{\begin{matrix} \frac{1}{V_1^{(1)} n_1} \\ \frac{1}{V_1^{(2)} n_2} \\ \frac{1}{V_1^{(3)} n_3} \end{matrix}\right\} < \frac{\varepsilon}{m g} < \left\{\begin{matrix} \frac{1}{V_2^{(1)} n_1} \\ \frac{1}{V_2^{(2)} n_2} \\ \frac{1}{V_2^{(3)} n_3} \end{matrix}\right\}$$

widersprechen, welche Ungleichungen sich für obige einfachste Verhältnisse zu

$$\left\{\begin{matrix} 0{,}000891 \\ 0{,}000883 \\ 0{,}000884 \end{matrix}\right\} < \frac{\varepsilon}{m g} < \left\{\begin{matrix} 0{,}000911 \\ 0{,}000893 \\ 0{,}000912 \end{matrix}\right\}$$

bestimmen.

Wir haben damit gefunden, daß die Ladung $e_1 = 48{,}3 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. *zumindest* ein 22faches Quant, die Ladung $17{,}3 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. *zumindest* ein achtfaches Quant gewesen ist.

Damit ist keineswegs ausgesagt, daß

$$\varepsilon = \frac{48{,}3}{22} \cdot 10^{-10} = \frac{17{,}8}{8} \cdot 10^{-10} = 2{,}2 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

ein Elektrizitätsatom ist; dagegen läßt sich mit *apodiktischer* Gewißheit behaupten, daß kein größeres ε mit den Versuchen in Einklang gebracht und daher in der Natur als elementares Quant existierend gedacht werden kann.

Insbesondere entspricht jenes einfachere Verhältnis

$$e_1 : e_2 = 10 : 4$$

den Ungleichungen (18), welche in diesem Falle

$$\left.\begin{matrix} 0{,}00196 \\ \hline 0{,}00177 \end{matrix}\right\} < \left\{\begin{matrix} 0{,}00200 \\ \underline{0{,}00179} \end{matrix}\right.$$

ergeben, nicht.

Bevor wir in unseren Schlüssen etwas weiterschreiten, wollen wir noch die Ladungen eines zweiten Ölkügelchens (Ölkügelchen Nr. 40, Protokoll p. 78) betrachten. Dasselbe war beispielsweise gleichfalls von der Größe der von Millikan untersuchten Tröpfchen; sein Radius betrug

$$a = 57{,}8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}.$$

Aus drei Gruppen von Steiggeschwindigkeiten

$$v_{e_1}, \quad v_{e_2}, \quad v_{e_4} \quad ^{1})$$

ergeben sich auf Grund des Widerstandsgesetzes $f = 0$ als Werte für die Ladungen, welche dieses Kügelchen hintereinander annahm:

$$e_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-10}, \quad e_2 = 28{,}68 \cdot 10^{-10}, \quad e_4 = 10{,}82 \cdot 10^{-10}$$
elektrostat. Einh.

Man wäre geneigt, in der Ladung $e_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. ein „elementares Quant" zu erblicken; es wurde in

1) Die einer Ladung e_2 zugehörende Steiggeschwindigkeit v_{e_2} wurde nicht gemessen.

der Literatur vielfach nicht als befremdend bezeichnet, daß solche, das postulierte Elektron um 20 Proz. übersteigende Werte häufig zur Messung gelangten.

Die Ladung e_2 als sechsfaches elementares Quant betrachtet, ergäbe hingegen ein Elementarquantum zu

$$\varepsilon = \frac{28{,}68}{6} \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.} = 4{,}78 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.},$$

d. h. *einen Wert, der mit dem theoretisch postulierten Quant ausgezeichnet übereinstimmt.*

Es fällt auf, daß die repartierten Werte der Ladung hier wie auch beim vorerörterten Öltröpfchen um so exakter mit dem postulierten Werte des Atoms in Übereinstimmung kommen, je *höher* die Ladung e ist, welche sich aus ihnen zusammensetzen soll.

Es drängt sich die Vermutung auf, daß wir es hier mit einem jener Fälle zu tun haben, welchen D. Konstantinowsky z. B. an den E. Meyerschen Messungen und Folgerungen nachwies: daß ein solches approximatives Quantierungsverfahren unter Umständen eine Atomistik vortäuschen kann, wo auf Grund genauerer Versuche — insbesondere durch das Ersetzen von Gleichungen durch Ungleichungen, Einengen der als atomistisch zu quantierenden Größen zwischen je zwei Grenzen — das Fehlen jeder Spur einer Atomistik in der gesuchten Größenordnung offenkundig wird.

In der Tat wurde in vorliegendem Falle für dieses Öltröpfchen außer den den Ladungen e_1, e_2 und e_4 zugehörenden Steiggeschwindigkeiten v_{e_1}, v_{e_2}, v_{e_4} für jede dieser Ladungen und überdies noch für eine Ladung e_3 mehrmals jene enge Grenze der Spannungen V_1 bzw. V_2 bestimmt, welche gerade Steig- bzw. Fallbewegung einleiten.

Den Ungleichungen (12), p. 83, entsprechend, liegen die Verhältnisse der Ladungen

$$\frac{e_1}{e_2}, \quad \frac{e_2}{e_3}, \quad \frac{e_3}{e_4}$$

zwischen den Grenzen:

$$0{,}1845 < \frac{e_1}{e_2} < 0{,}1975,$$

$$2{,}758 < \frac{e_2}{e_3} < 2{,}950,$$

$$0{,}935 < \frac{e_3}{e_4} < 0{,}962.$$

Den Gleichungen

$$e_1 = n_1\varepsilon, \quad e_2 = n_2\varepsilon, \quad e_3 = n_3\varepsilon, \quad e_4 = n_4\varepsilon$$

entsprechend sind die Verhältnisse der *einfachsten* ganzen Zahlen

$$\frac{n_1}{n_3}, \quad \frac{n_2}{n_3}, \quad \frac{n_3}{n_4}$$

zu suchen, welche obigen Ungleichungen genügen; sie ergeben das Verhältnis

$$n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 12 : 63 : 22 : 23 .$$

Es gibt keine Verhältnisse einfacherer ganzer Zahlen, welche in die durch obige Ungleichungen festgelegten Grenzen fallen und überdies den Ungleichungen

$$\left.\begin{matrix} \frac{1}{V_1^{(1)} n_1} \\ \frac{1}{V_1^{(2)} n_2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix}\right\} < \left\{\begin{matrix} \frac{1}{V_2^{(1)} n_1} \\ \frac{1}{V_2^{(2)} n_2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix}\right.$$

entsprechen würden, wie etwa obige Verhältnisse in nachfolgenden Ungleichungen zeigen:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}000483 \\ 0{,}000481 \\ 0{,}000494 \\ 0{,}000497 \end{matrix}\right\} < \left\{\begin{matrix} 0{,}000499 \\ 0{,}000509 \\ 0{,}000499 \\ 0{,}000506. \end{matrix}\right.$$

Der Versuch, die Verhältnisse

$$n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 12 : 63 : 22 : 23$$

etwa willkürlich durch die einfacheren

$$n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 1 : 6 : 2 : 2 \ ^{1})$$

zu ersetzen und so in jene Größenordnungen zurückzukehren, wo ein elementares Quant vermutet wurde, würde diesen einfachen Bedingungsungleichungen widersprechen, wie nachfolgende Zahlen für diese zweiten approximierten Verhältnisse lehren:

---

1) Vgl. diesbezüglich $n_2 = 6$, p. 64.

$$\left.\begin{array}{r}0{,}00592\\ \hline 0{,}00505\\ 0{,}00544\\ \hline 0{,}00519\end{array}\right\} < \frac{\varepsilon}{m\,g} < \left\{\begin{array}{r}0{,}00599\\ 0{,}00534\\ \hline 0{,}00550\\ \hline 0{,}00529.\end{array}\right.$$

Aus diesen Ungleichungen folgt unmittelbar der Widerspruch.

Damit ist aber noch keineswegs behauptet, daß

$$\varepsilon = \frac{5{,}6}{12}\cdot 10^{-10} = \frac{28{,}68}{63}\cdot 10^{-10} = \frac{10{,}82}{23}\cdot 10^{-10}$$ elektrostat. Einh.,

also $\varepsilon = 0{,}45\,.\,10^{-10}$ elektrostat. Einh. ein „elementares Quantum" der Elektrizität darstellt. Denn aus den Ergebnissen der Versuche läßt sich nur behaupten, daß jedes größere Quant als $0{,}45\,.\,10^{-10}$ elektrostat. Einh. denselben widersprechen würde.

Aus einer Reihe von solchen Einengungen bleibt die Möglichkeit der Existenz von Ladungen, welche kleiner sind als dieses ε, noch offen; um solche mit Sicherheit festzustellen, müßte man nur zu engeren Gabeln V_1 und V_2 oder zu einer noch größeren Zahl von Umladungen übergehen.

Diese Beispiele genügen vollkommen, um das Wesen der sogenannten „Loi des multiples entiers" in den Gasen klarzustellen, soweit sich dieselbe auf elektrische Ladungen der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-11} elektrostat. Einh. bezieht: die erschlossenen Ladungen sind keine „Elementarladungen", sie stellen bloß das größte gemeinschaftliche Maß jener Ladungen dar, aus welchen man sich die Ladungen der Kügelchen aufgebaut denken kann. Jede größere Ladung als diese würde als elektrische Elementarladung den Versuchen widersprechen. Das „Gesetz" ist als eine durch die Meßgenauigkeit ermöglichte Rechenoperation und nicht als eine physikalische Erscheinungstatsache anzusprechen.

Nunmehr kann die in p. 37 aufgerollte Frage beantwortet werden, ob die Vielfachheiten, welche man in den elektrostatischen Ladungen der Ordnung 10^{-8} bis 10^{-10} bzw. 10^{-10} bis 10^{-11} elektrostat. Einh. erblickte, ob diese Ganzzahligkeiten in einer *Atomistik der Elektrizität* begründet sind oder ob solche Zahlenverhältnisse etwa rein *arithmetischen Charakter* tragen und gar nichts in Hinsicht auf naturwissenschaftliche Vorstellungen über die Elektrizität aussagen.

Den zuverlässigsten Ausgangspunkt bildet ein möglichst enger Anschluß an die Beobachtung, im vorliegenden Falle eine sehr einfache Beobachtung.

Diese zeigte, daß bei immer *enger* gezogenen Grenzen der Auswägung den Versuchsbedingungen nur durch immer größere Zahlen n (Vielfachheiten der Ladung), d. h. kompliziertere Zusammensetzung der Ladung, genügt werden kann, so daß jene Ladungen, aus welchen man sich die Elektrizitätsmengen der Probekörper aufgebaut denken kann, immer kleiner werden.

Die Wägungen (vgl. p. 31) nehmen einen Verlauf, *welcher eine „loi des multiples entiers" in der Größenordnung 10^{-10} und 10^{-11} elektrostat. Einh. und demnach auch die Annahme einer atomistischen Elektrizität in dieser Größenordnung ausschließt.*

Dieses wichtige, hier an *Öltröpfchen* gewonnene Resultat stimmt vollkommen überein mit den bekannten Schlüssen, zu welchen man durch analoge Versuche bei Metallkügelchen gelangte.

Hier wie dort stellen die gewonnenen Zahlen n *rein arithmetische* Beziehungen dar.

Die Verhältnisse der Ladungen

$$e_1 : e_2 : e_3 = n_1 : n_2 : n_3 \ldots ,$$

welche ein Partikel zeitlich hintereinander trägt, sind *Approximationen durch kleinste ganze Zahlen*; über die *Natur der Elektrizität* sagen diese aber *nichts* aus.

Wahrscheinlichkeitsschlüsse über die Natur (Konstitution der Elektrizität) hätte man nur dann aus ihnen möglicherweise folgern können, wenn die größten gemeinschaftlichen Teiler aller beobachtbaren Ladungen an allen Materiepartikeln sich zu gleichen Größen ergeben hätten.

In jenem Falle, der für Elektrizitätsmengen in der Ordnung 10^{-10} bis inklusive 10^{-11} elektrostat. Einh. zutrifft, entbehrt aber eine solche Repartition der Ladungen jeder physikalischen Grundlage, was aus einfachen Versuchen erhellte.

Dieses Resultat stimmt auch mit den exakten Absolutwertsbestimmungen der Ladungen an Probekörpern, sei es an metallischen, dielektrischen sowie an alkalischen oder von säurehaltiger Substanz vollkommen überein; der Nachweis, daß die Abweichungen von einem von der Theorie postu-

lierten Quante bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. (welche aus den Messungsreihen aller Autoren ersichtlich wurden) nicht vorgetäuscht, sondern reeller Natur sind [1]), ist damit aufs neue bestätigt.

§ 12. Zusammenfassung.

Wenn man zum Urteil über einen physikalischen Satz gelangen will, der über die Gesetze der Erscheinungswelt etwas aussagen soll, dann muß man diesen Satz auf Erfahrungstatsachen gründen, welche sich an unmittelbare Ergebnisse der Beobachtung anschließen und mit vollständiger Sicherheit feststehen. Wenn es sich im speziellen um den Versuch des *Nachweises* einer Atomistik auf experimentellem Gebiete handelt, dann darf z. B. die Gleichheit der als Atome angesprochenen Komplexe nicht schon *vorausgesetzt* werden.

So wird man in jedem Falle zur Untersuchung des *einzelnen* als Atom angesprochenen Komplexes geführt.[2])

---

1) Insbesondere ist damit auch der Standpunkt jener Autoren aufgeklärt, welche solche von ihnen beobachtete Abweichungen vom Elementarquantum als nur scheinbare aufzufassen versuchten und die Ansicht vertraten, daß man es bei derartigen Messungen mit einer Fehlerquelle zu tun hätte, die bei *einem* Teilchen konstant sei, von Teilchen zu Teilchen aber ihre Größe wechsle, und diese Ansicht aus dem Umstande begründeten, daß an einem und demselben Teilchen die reziproken Haltepotentiale, das sind jene Potentiale, welche an die Platten des Kondensators angelegt werden müßten, um das Kügelchen dem jeweiligen Ladungszustande nach durch elektrische Kräfte am Herabfallen zu hindern, sich wie ganze Zahlen verhalten. Diese ganzzahligen Verhältnisse sind aber, wie hier durch das Gabelverfahren nachgewiesen wurde, rein arithmetischer Natur und bilden daher kein Argument für eine Atomistik in dieser Größenordnung.

2) Auch hinsichtlich der als α-Partikel bezeichneten Komplexe müßte eine kritischere Fragestellung über Gleichheit dieser vorerst durch eigene direkte Versuche beantwortet werden, welche mir nicht mehr außerhalb des Rahmens experimenteller Möglichkeiten zu liegen scheint. Aber auch wenn alle α-Partikel um den gleichen Wert schwanken, sehe ich kein Argument, aus diesen Werten auf die Universalität dieser Ladung (als Doppeltes einer Einheitsladung) bei allen anderen Erscheinungen in der Natur der Elektrizität zu schließen.

Bei den sogenannten β-Partikeln ist eine Ladungsbestimmung überhaupt nicht ausgeführt. Dieselben könnten ebenso den hundertsten oder den tausendsten Teil jener Ladung tragen, welche ihnen die Theorie heute zuschreibt.

Für die verschiedenen experimentellen Bestimmungen des elektrischen Elementarquantums stellen zunächst die unter 1—5, p. 3 u. 4 ff., angeführten grundlegenden Voraussetzungen solche aus einfachen Erfahrungsbereichen entnommene und nicht diskrepante Erfahrungstatsachen dar, auf welchen die weitere Erörterung der Frage, ob die Elektrizität atomistisch konstituiert ist oder nicht, oder ob diese Frage nicht entschieden werden kann, wurzelt.

Die Bestimmung jedes möglichst kleinen Quantes der Elektrizität stellt sich nun im Prinzipe als die Größen- bzw. Gewichtsbestimmung des Trägers dieser Ladung, des „Probekörpers", dar. Denn aus der Festlegung seiner Größe folgt unmittelbar dessen Ladungszustand.

Die Größenbestimmung (Gewichtsbestimmung) des Probekörpers ist ein nicht nur von der zu untersuchenden Atomistik der Elektrizität, sondern womöglich auch von jeder anderen Atomistik unabhängig zu behandelndes Problem.

In vorliegender Studie wurden vier untereinander unabhängige Methoden, die zur Größenbestimmung der Probekörper (submikroskopischer Einzelpartikeln) führen, erörtert.

Erstens: *die mechanische Methode.*

Unter Zugrundelegung der erwiesenen Kugelgestalt und der Dichte des einzelnen Probekörpers wird aus der beobachteten gleichförmigen Fallgeschwindigkeit unter Anwendung eines durch selbständige Versuche mechanischer Art begründeten Widerstandsgesetzes für den freien Fall kleiner Kugeln im Gase die Größe des Probekörpers erschlossen.

Zweitens: *das statistisch-thermodynamische Verfahren.*

Ohne jede Voraussetzung über Form und Dichte des einzelnen Probekörpers gibt die Theorie der Brownschen Bewegung ein Mittel an die Hand, aus dem gemessenen sekundlichen mittleren Verschiebungsquadrate das Produkt des Gewichtes des Probekörpers in die Loschmidtsche Zahl N festzustellen ($N \,.\, mg$).

Drittens: *der optische Weg.*

Bei Kenntnis der optischen Konstante des Probekörpers (im speziellen bei einem solchen metallischer Natur der im komplexen Brechungsexponenten N vereinigten optischen Konstanten) wird aus der zur Beobachtung gelangenden Farbe

des von dem einzelnen Probekörper selektiv abgebeugten Lichtes auf seine Größe geschlossen. Diese Methode ist gleichsam eine Fortsetzung der mikroskopischen Messung im submikroskopischen Gebiete.

Viertens: das strahlungstheoretische Verfahren.

Da das Verhältnis jener ponderomotorischen Kräfte, welche stationäre Strahlung auf einen Probekörper direkt überträgt, zu der auf denselben eingestrahlten Energie bei bestimmter Größe des Probekörpers aus beugungstheoretischen Gründen einen maximalen Wert erreicht, ergibt eine Methode der Messung dieser Kräfte ein neues Mittel an die Hand, die Größe jener kugelförmigen Körper zu bestimmen, bei welchen dieses Maximum beobachtet werden konnte (im Speziellen tritt diese maximale Wirkung des Lichtes mittlerer Wellenlänge von 700 $\mu\mu$ an Silberkugeln der Größe $9{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm Radius ein). Die nähere Besprechung dieser Art der Größenbestimmung folgt in der Abhandlung über die Photophorese.

Von diesen vier Wegen zur Messung submikroskopischer Größen *stimmen* drei, und zwar der *mechanische, der optische und der strahlungstheoretische für die in Frage kommenden Größenbereiche der Probekörper vollkommen überein.*

Der statistisch-thermodynamische Weg weicht ab und ergibt im Vergleiche zu den übrigen drei Methoden zu große Kugelradien metallischer Probekörper, zu kleine Kugelradien von Öltröpfchen, wenn eine Loschmidtsche Zahl $N = 60{,}5 \cdot 10^{22}$ vorausgesetzt wird.[1]) Dieser Weg wird noch weiterer Untersuchung bedürfen.

Von diesen Verfahren der Größenbestimmung wurden das erste und zweite an metallischen und dielektrischen Probekörpern (Öl) in dieser Studie erneuert nachgeprüft, das optische Verfahren, das bisher nur skizziert war, weiter ausgeführt und schließlich der strahlungstheoretische Weg fundiert und zum ersten Male betreten.

Die Ladungen der Probekörper sind durch drei übereinstimmende, selbständige Verfahren festgelegt.

---

1) Aber auch hier ergeben sich an Einzelpartikeln Werte für Ne, welche kleiner sind als die Ladungen des Grammäquivalentes der Elektrolyse.

Doch ist es nicht gelungen, in ihnen das von der Theorie statuierte elementare Quant bei $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. aufzufinden.

Die kleinsten Ladungswerte in der Ordnung $3 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheit hat I. Parankiewicz[1]) festgestellt. Sie fanden sich an tiefblauen Hg-Kügelchen, welche durch Verdampfung in reinstem Argongase hergestellt waren.

Auch konnten weder an metallischen noch an dielektrischen Probekörpern (Öltröpfchen) der Natur der Elektrizität entspringende bevorzugte Ladungen aufgefunden werden[2]), noch ist in der von der Theorie statuierten „Elementarladung" eine untere Grenze der tatsächlich nachweisbaren Ladungen der einzelnen Probekörper zu erblicken.

Das von einigen Autoren versuchte Verfahren, eine Atomistik der Elektrizität in der vermeintlichen Größenordnung experimentell zu bestätigen, hält einer kritischen Prüfung nicht stand. Einesteils ist die Repartition nach erwarteten Quanten vollkommen willkürlich; dabei kann, wie speziell erneut an Ölkügelchen gezeigt wird, durch die rechnerische Zerlegung verhältnismäßig großer Ladungen — und solcher bedienten sich diese Autoren bei ihrem Verfahren fast ausschließlich — hohe Präzision des Nachweises einer Atomistik vorgetäuscht werden, ohne daß deshalb eine Atomistik zugrunde liegt.

Die oft auf Promille des gesuchten Resultates gehende scheinbare Übereinstimmung ist vielmehr, wie hier durch kritische Versuche bewiesen wurde, eine aus dem Rechenverfahren hervorgehende rein arithmetische und hat mit den fundamentalen Fragen über das Wesen der Elektrizität nichts zu tun.

Schließlich wird nachgewiesen, daß die vermeintlichen ganzzahligen Verhältnisse der Ladungen, welche ein Probekörper bei Umladungen hintereinander annimmt („loi des multiples entiers"), rein arithmetische, nur aus dem Rechenverfahren und nicht aus dem Wesen der Elektrizität entspringende sind und eine konstruierte Beziehung darstellen.

---

1) I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 18. p. 567. 1917.

2) Die erwähnten Messungen an Ölpartikeln, die in einer Spezialuntersuchung von I. Parankiewicz zur Veröffentlichung gelangen werden, enthalten *alle* Ladungswerte, auch vielfach Unterschreitungen. (Seither erschienen, vgl. Ann. d. Phys. **53**. p. 551. 1917.

§ 13. Schluß.

Es sei gestattet, den Sinn der Erörterungen und Resultate im Hinblick auf die heute üblichen Anschauungen und Arbeitshypothesen zu verfolgen.

Die Elektronentheorie — eine der fruchtbarsten Arbeitshypothesen — ist, wie jede naturwissenschaftliche Theorie, aus Wahrscheinlichkeitsschlüssen entstanden. Sie gibt als solche ein Bild, wie die Dinge sein könnten.

Die Festlegung einer ganz bestimmten Einheitsladung (elementares Elektrizitätsquantum), aus welcher sich jede Elektrizitätsmenge zusammensetzen sollte und damit die weitaus schwerwiegendere Aussage über die Frage „*Was ist Elektrizität?*", der Aufbau eines diesbezüglichen Weltbildes, war vielleicht ein Teil ihres Arbeitsprogrammes; doch war Derartiges jedenfalls, wie schon einleitend erwähnt wurde, den Schöpfern dieser Theorie ferne gelegen. Diese Festlegung war viel eher Bedürfnis und Arbeitshypothese der Experimentalphysiker.

Leitung der Elektrizität in Gasen, Elektrolyse, Leitung in Metallen, Zeemaneffekt, Radioaktivität usw. usw. sind auch ohne diese Festlegung *qualitativ* übersehbar.

Um aber nach der *quantitativen* Seite hin ein Atom festzulegen und so über die Natur der Elektrizität Aussagen zu gestatten, sind die Deutungen aller dieser Versuche zu wenig hypothesenfrei, zu wenig einfach und zu wenig unabhängig von anderen Größen, die selbst zu ihrer Festlegung neuer, vielfach sehr kühner Hypothesen bedurften. Denn es kann das Atom der Elektrizität niemals allein und an sich festgelegt werden, sondern immer nur durch Verkettung mit der Atomistik der Materie, oder durch Verkettung mit der Atomistik der Materie und einer Atomistik der Strahlung.

Schließlich gestatten sie alle bloß Aussagen „über Gesamtwirkungen von sehr großen Zahlen, von als Atome oder Multipla derselben" angesprochenen Komplexen. *Alle diese Schlüsse und Argumente für das Elektron sind durchaus theoretischer Natur und indirekt.*

Daß dieser Mangel gerade von vorurteilslosen und auf diesem Gebiete schöpferischen Forschern empfunden und auch anerkannt wurde, zeigt der historische Entwicklungsgang dieser Theorien.

Jedes der von der Elektronentheorie umspannten Spezialgebiete suchte, da es die Frage nach der Festlegung eines elementaren Quantes im eigenen Spezialgebiete nicht lösen konnte, nach einem Stützpunkte in möglichst einfachen, übersichtlichen und hypothesenfreien Versuchen, die zur selbständigen Festlegung dieses Quantes führen sollten.

Aus diesem Bedürfnisse ging die Entwickelung der Methode der englichen Physikerschule, die Ladungsmessungen von *Nebelwolken* und das Bestreben, die Ionenladung in Flüssigkeiten mit der in Gasen zu identifizieren, hervor.

Diese Versuche wurden seinerzeit sogar als experimentum crucis für die Elektronentheorie angesehen.

Es ist aber heute bereits allgemein zugegeben worden, daß diesen Mittelwertsmethoden eine sichergestellte, fundierte Auffindung einer Einheitsladung nicht gelungen ist; wohl wurden die mittleren Ladungen von Massenkomplexen in Gasen gemessen, die, je nach Versuchsumständen, bald größer, bald kleiner ausfielen; doch hat die Methodik im entscheidenden Punkte der Festlegung einer ganz bestimmten Einheitsladung versagt. Diese Festlegung eines einheitlichen, unteilbaren elementaren Quantes aus der Erfahrung, welche den Mittelwertsmethoden in Gasen nicht gelang, blieb aber auch jener Methodik vorenthalten, welche darauf hinzielte, ein solches Quant durch Messung *einzelner* elektrischer Ladungen möglichst hypothesenfrei festzustellen, wie vorliegende Studie erneut beweist.

Beinhaltet nun die Feststellung der Existenz von Ladungen der Größenordnung 10^{-12} elektrostat. Einh. und darunter eine neue Tatsache? Gewiß *nicht*. Die Existenzmöglichkeit solch kleiner Ladungen war vor dem Zeitpunkte, in welchem man daranging, den Versuch zu wagen, die *qualitative* Arbeitshypothese der Elektronentheorie in den Rang einer *quantitativen* Aussage über die wahre Natur der Dinge zu erheben, wohl kaum in Zweifel gezogen worden. Es handelt sich also *nicht*, wie neuerdings manche Autoren meinen, in diesen Erscheinungstatsachen *um den Nachweis der Existenz von Subelektronen*, sondern lediglich um Fragen, welche sich an Ausführung und Deutung von Versuchen knüpfen, die erst zur Bestimmung des hypothetischen Elementarquantums (des Elektrons) hätten führen sollen. Handelt es sich doch

noch immer bloß um die Vervollkommnung des vorerwähnten experimentum crucis.

Die vorliegenden Versuche gestatten aber bloß folgende Aussagen zu machen: *Im Falle des Bestehens einer Atomistik der Elektrizität kann das Elektrizitätsatom nach den bisherigen Erfahrungen bloß durch eine Ladung gebildet werden, welche noch kleiner als $1 . 10^{-12}$ elektrostat. Einh. ist. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß weitere Versuche die Existenzmöglichkeit eines derartigen Atoms in einen Bereich noch geringeren Ladungszustandes verweisen.* Die aus unseren Versuchen hervorgehende Aussage mag vielleicht durch den Umstand, daß sie nur Aussagen nach der einen Seite hin gestattet, eigenartig anmuten, und doch ist ihr Inhalt, soweit es die Beobachtungs- und Versuchsmöglichkeiten zulassen, für die Beantwortung der Elektronenfrage nach dem nunmehr bewiesenen Standpunkte der Nichtexistenz eines unteilbaren Elementarquantums in der Größe um $4{,}7 . 10^{-10}$ elektrostat. Einh. erschöpfend. —

Anhang.

Bemerkungen, betreffend die Methodik der Messungen.

Eine schematische Beschreibung der Versuchsanordnung, deren Skizzen sowie photographische Reproduktion ist in der Abhandlung „Die Photophorese" enthalten.

Die Reinigung und Trocknung der Gase war die möglichst exakte. Stickstoff wurde über CaO, sodann zur Entfernung der Sauerstoffreste über elektrisch geheiztes Cu, sodann über H_2SO_4-Trocknungen und schließlich über metallisches Na und mehrere P_2O_5-Trocknungen geführt.[1])

Bemerkt wird ferner, daß die Anwendung von Objektiven mit der Apertur 0,3, Äquivalentbrennweite 17 mm, die *Farbe*, Brownsche Bewegung und die übrigen für diese Größenordnung typischen Phänomene zu beobachten gestattet. Bei

---

1) Über die Argonreinigung vgl. I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 18. p. 567. 1917.

kleinen Aperturen verschwinden die Farben. Auch die Brownsche Bewegung wird undeutlich.[1])

Wir verwenden nur Partikel aus solchen Materialien, bei welchen die Konstanz des Mittels der Fallgeschwindigkeit, also ungeänderte Masse der Partikel, erwiesen ist (Konstanz der Fallzeiten).[2])

Die Zeitmittel der einer Ladung zugehörenden Steigzeiten sind konstant. Die elektrischen Ladungen der Partikel bleiben also von einer Umladung zur anderen ungeändert.

Für die Berechnung aus der Brownschen Bewegung ist zu beachten, daß bei den benutzten Apparaturdimensionen die jeder Zeitmessung anhaftenden kleinen Stoppfehler bei der Aufnahme der Passagen eines Teilchens (die nach der Art der Methode nicht mit den Meßfehlern der sogenannten „persönlichen Gleichung" zu verwechseln sind, da der Ein- *und* Austritt eines Teilchens über eine bestimmte Strecke beobachtet wird,) ohne jeden Belang sind.[3])

Um die Verläßlichkeit solcher Zeitmessungen abzuschätzen, können wir auf einer Stoppuhr (Suburban, Schweizer Fabrikat) die $^1/_{100}$ Sek. genau registriert und abzulesen gestattet, die Passage des Sekundenzeigers bei 0,00 abstoppen.

Die sich ergebenden Fehler des Beobachters F. E. sind: +0,02, +0,02, −0,04, 0,00, −0,03, −0,01, −0,03, +0,02, +0,06, −0,03, —0,06, +0,03, −0,02, +0,01, +0,02, —0,05, −0,04, +0,03, −0,02.

Des Beobachters J. P.: +0,05, −0,06, −0,03, +0,03, +0,03, —0,04, −0,01, +0,04, +0,05, +0,05, −0,01, +0,02, −0,06, −0,07, −0,01, 0,00, −0,03, +0,04, −0,02, +0,01, 0,00.

Diese Fehler müssen nach Art der Ausführung vorerwähnten Versuches mit der Stoppuhr wesentlich größer sein als die bei den Messungen der Passagezeiten der Partikel in Betracht kommenden. Eine Überschlagsrechnung lehrt

---

1) Objektive mit kleinerer Apertur werden um so ungeeigneter, je kleiner die Apertur und je größer die Brennweite. Mit solchen sieht man nur größere Partikel als kleine lichtschwache Pünktchen auf schwach erleuchtetem Hintergrunde. Alle für diese Größenordnung typischen Phänomene entziehen sich somit der Beobachtung.

2) Vgl. Physik. Zeitschr. **16.** p. 233. 1915.

3) Vgl. D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **48.** p. 66. 1915.

jedoch, daß für die Berechnung nach der Brownschen Bewegung selbst diese Fehler für Beobachtungsstrecken unserer Größe und für die den Berechnungen zugrunde liegenden Zeiten überhaupt nicht in Betracht kommen. Den optischen Berechnungen wurden folgende Werte der komplexen Brechungsexponenten N zugrunde gelegt:

Tabelle der komplexen Brechungsexponenten N.

Wellenlänge λ in $\mu\mu$	N_{Gold} [1])	N_{Silber} [1])	$N_{\text{Quecksilber}}$ [2])
325,5			0,679 − 2,257 i
350		0,20 − 1,10 i	0,75 − 2,60 i
400		0,205 − 2,00 i	0,90 − 3,12 i
450	1,73 − 1,72 i	0,221 − 2,65 i	1,07 − 3,55 i
500	1,10 − 2,12 i	0,254 − 3,23 i	1,27 − 3,91 i
550	0,57 − 2,45 i	0,299 − 3,78 i	1,50 − 4,24 i
600	0,38 − 2,96 i	0,343 − 4,32 i	1,66 − 4,52 i
650	0,41 − 3,54 i	0,393 − 4,88 i	1,75 − 4,75 i
750		0,440 − 5,88 i	

Protokolle der Messungen.

Nachfolgend sind die Protokolle der in der Studie verwendeten Messungen angegeben.

Es bedeuten dabei:

s die Distanz, über welche sich die Beobachtung erstreckte,
d die Kondensatorplattendistanz,
V die am Voltmeter abgelesene Spannung; die angegebenen Spannungen (V_1) für die Umladungen tragen den Vermerk ↑, wenn das Partikel bei dieser Spannung Steigbewegung zeigte, ↓ bei Fallbewegung (V_2).

Der Berechnung wurden nachfolgende Konstante zugrunde gelegt: $R = 83{,}2 \cdot 10^6$, $T = 291°$ $N = 60{,}62 \cdot 10^{22}$.

Für Stickstoff: Reibungskoeffizient $\mu = 1{,}759 \cdot 10^{-4}$; mittlere Weglänge $l = 10{,}11 \cdot 10^{-6}$ cm.

Für Luft: Reibungskoeffizient $\mu = 1{,}824 \cdot 10^{-4}$; mittlere Weglänge $l = 9{,}86 \cdot 10^{-6}$ cm.

Dichte des Au: $\sigma = 19{,}3$, des Öls: 0,912, des Ag: 10,5.

---

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1 u. 432. 1902.
2) W. Meier, Ann. d. Phys. 31. p. 1017. 1910.

Öl in Luft Nr. 10 (Beob. F. E.).[1])

Ladung: positiv.
Beleuchtungsoptik: Objektiv AA von Zeiss.
Beobachtungsoptik: Okular 12, Objektiv AA.

$s = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm
$d = 0{,}392$ cm
$V = 126$ Volt

Fallzeiten.

6,39	7,17	3,54	8,46	11,35
10,15	9,50	8,81	9,33	6,36
6,31	8,91	4,45	11,18	9,16
15,65	13,29	8,04	7,22	10,30
4,86	9,90	9,75	9,22	8,47
6,56	7,25	7,96	13,10	7,45
3,58	6,89	18,05	12,69	7,60
10,00	11,25			

Steigzeiten.

1,35	1,66	1,63	1,31	1,10
1,27	1,57	1,33	1,10	2,87[2])
1,83	1,40	1,10	1,44	1,41
1,23	1,83	1,08	1,35	1,10
1,46	1,15	1,42	1,33	1,17
1,00	1,27	1,08	1,17	0,92
0,82	1,10	1,19	1,29	

Konstanz der Fallzeiten.

$\bar{t}_{10}^{(1)} = 8{,}10$ Sek. $\bar{t}_{10}^{(2)} = 9{,}46$ Sek. $\bar{t}_{10}^{(3)} = 8{,}45$ Sek.
(Mittel von je 10 aufeinanderfolgenden Fallzeiten.)

Au in N Nr. 2 (Beob. F. E.).

Farbe: orangegelb.
Ladung: negativ.
Beleuchtungsoptik: Objektiv AA.
Beobachtungsoptik: Objektiv AA, Okular 12 von Zeiss.

$s = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm
$d = 0{,}392$ cm
$V_1 = 92$ Volt
$V_2 = 78{,}5$ Volt

Fallzeiten.

2,63	2,61	2,93	2,48	2,29	2,46
2,12	2,35	2,58	2,65	2,39	2,55
2,31	2,38	2,65	2,42	2,04	2,01
2,83	2,86	2,26	3,68	2,08	2,86

1) Die ausführlichen Messungsprotokolle von Ölkugel in Luft Nr. 18, Nr. 14, Nr. 38, Nr. 40 vgl. Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. Dr. I. Parankiewicz, Bd. 126. 1918.

2) Über zwei Fallstrecken.

1,94	2,04	2,79	2,19	2,25	3,30
2,10	2,21	2,94	2,72	2,56	2,94
2,54	2,74	2,70	2,50	2,10	1,94

Steigzeiten für die Spannung V_1.

1,87	2,31	1,65	1,54	1,83	2,35
1,87	2,13	1,44	2,40	1,95	1,75
2,33	2,07	2,04	1,84	1,77	

Steigzeiten für die Spannung V_2.

2,77	3,29	3,40	2,61	1,94	3,15
3,29	2,18	2,10	3,08	4,21	3,44
2,21	2,84	4,73	3,35	1,95	2,65
2,45	2,99	1,78	2,58	2,48	2,17
2,15	1,98	2,50	2,54		

Konstanz der Fallzeiten.

$\bar{t}_{10}^{(1)} = 2{,}38$ Sek. $\bar{t}_{10}^{(2)} = 2{,}60$ Sek. $\bar{t}_{10}^{(3)} = 2{,}60$ Sek. $\bar{t}_{10}^{(4)} = 2{,}40$ Sek.

Terpentinruß Nr. 1 (Beob. F. E.)
(nicht kugelförmig).

Ladung: positiv.
Beleuchtungsoptik: Objektiv AA.
Beobachtungsoptik: Objektiv AA, Okular 12 mit Rastrum.

$d = 375 \cdot 10^{-3}$ cm
$\delta_{\text{Lichtdruck}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$\delta_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm
$V_1 = 122$ Volt
$V_2 = 98$ „

Lichtdruckmessung.[1])

Strahl r: 7,40 Sek.
10,40[2]) „
6,58 „
6,64 „
11,55[2]) „

Strahl l: 29,40[2]) „
7,96 „

Fallzeiten.

7,64	9,21	7,79	7,70	10,58	7,05
8,18	10,70	8,73	7,92	6,95	8,40
9,52	8,61	6,14	8,45	10,75	9,52
7,36	7,45	9,20	8,62	8,36	

1) Vgl. bezüglich der Lichtdruckmessung die nachfolgende Abhandlung des Verfassers: „Die Photophorese".
2) Nicht im intensiven Strahle gemessen!

Steigzeiten zur Spannung 122 Volt

2,92	3,31	2,51	2,85
2,98	2,64	2,18	3,44

Steigzeiten zur Spannung 98 Volt

1,12	1,96	2,96	2,38
1,62	1,76	1,69	1,63
1,63	1,60	1,69	1,75
1,60			

Wien, Universität, Dezember 1916.

(Eingegangen 14. Januar 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

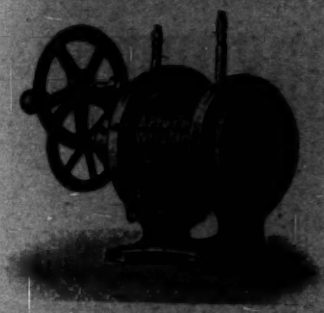
Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1906.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

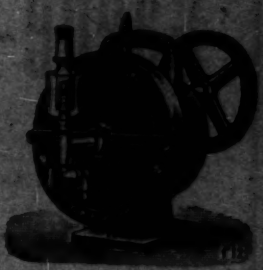
und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.



System Gaede, D.R.P. angemeldet

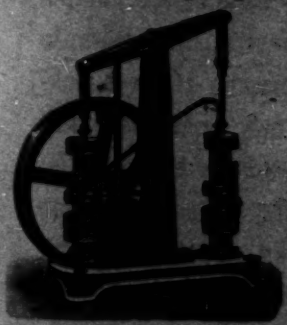


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



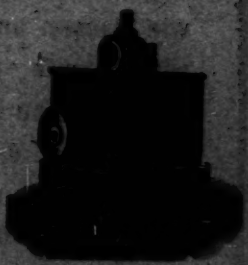
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

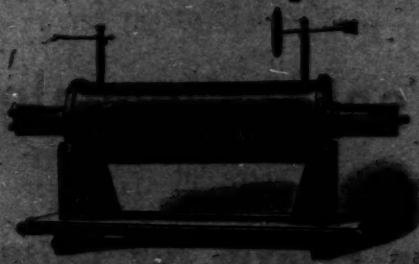
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. Felix Ehrenhaft. Die Photophorese. (Hierzu Tafel I—IV.) . 81
2. Karl F. Herzfeld. Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale 183

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Die Photophorese;* *von Felix Ehrenhaft.*

(Subventioniert von der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien aus dem Legate Scholz.)

(Hierzu Tafel I—IV.)

Inhalt: § 1. Kräfte erster und Kräfte zweiter Art, p. 81. — § 2. Kurze Beschreibung der Versuchsanordnung, p. 84. — § 3. Qualitativer Teil: Grundversuche über die Photophorese, p. 88. — § 4. Quantitativer Teil. p. 97. — § 5. Silberkugeln im Lichtfelde. p. 101. — § 6. Untersuchung über die Natur der lichtpositiven und lichtnegativen Bewegungsursachen, p. 102. — § 7. Ist die lichtpositive Bewegung eine Wirkung des Maxwellschen Strahlungsdruckes. p. 111. — § 8. Die Energie des einfallendes Strahles, p. 116. — § 9. Messung der Energiedichte des Strahles. p. 117. — § 10. Vergleich der aus der Geschwindigkeit im Lichtstrahle gemessenen photophoretischen Kraft mit der theoretisch aus dem Strahlungsdruckmaximum gefolgerten sowie Größenbestimmung der Kügelchen aus der lichtpositiven Photophorese. p. 123. — § 11. Noch einiges über die lichtnegativen Kräfte. p. 127.

§ 1. Kräfte erster und Kräfte zweiter Art.

Strahlung kann auf die Materie bewegende Kräfte ausüben; doch ist die direkte Beobachtung der durch die Strahlung verursachten progressiven Bewegung der ponderablen Materie bisher noch nicht ausgeführt worden.

Wenn solche Bewegungen einwandfrei nachgewiesen werden können, so muß durch die anzustellenden Versuche aufgeklärt werden, welcher Teil der beobachteten Bewegung in jedem Falle einesteils auf die direkte Wirkung der Strahlung zu zählen ist, welche beim Durchstrahlen des absolut leeren Raumes auf die ponderable Materie auftrifft und wieviel von der Bewegung andererseits auf Rechnung indirekter Wirkung der Strahlung in gaserfüllten Räumen zu setzen ist. Unter dieser indirekten Wirkung würde man etwa durch die Strahlung eingeleitete Bewegung des um die Materie befindlichen Gases, radiometerartige Vorgänge, zu verstehen haben,

die ihrerseits wieder auf die Materie wirken können, und alle übrigen eventuellen Sekundäreffekte.

Beide vorerwähnten Arten von Ursachen der Bewegung sind möglich. Wir wollen diese Bewegungsursachen Kräfte *erster* Art und Kräfte *zweiter* Art nennen. Im absolut leeren Raume kann die Strahlung auf den Probekörper nur durch eine Kraft erster Art wirken, da die Kräfte zweiter Art verschwinden müssen.

Im absolut leeren Raume zu beobachten und auf diese Weise eventuelle Kräfte zweiter Art gänzlich zu unterdrücken, scheint aber aussichtslos, weil eine derartige Leerheit des Raumes praktisch nicht herstellbar ist. Sind doch im Bilde der kinetischen Gastheorie beim Drucke von 0,0001 mm Hg noch immer $4 . 10^{12}$ Molekeln im Kubikzentimeter vorhanden.

Es sollen daher die Versuche so eingerichtet werden, daß beobachtete Bewegungen durch bindende Schlußweisen entweder auf Kräfte der ersten oder zweiten Art zurückgeführt werden können.

Zu diesem Ziele kann der Anteil jeder der beiden Ursachen der Bewegung aus den Änderungen der Wirkungen erschlossen werden, die zunächst im gaserfüllten und dann im immer weiter verdünnten Raume von der Strahlung auf die Materie übertragen werden.

Betrachten wir nun einen im Gase eingebetteten Probekörper, mit dem wir die Kräfte untersuchen wollen, welche die Strahlung auf ihn ausübt. In bezug auf diesen Körper ist die Dichte — der Verteilungszustand — des Gases ein relativer Begriff, wenn wir das Gas als atomistisch konstituiert ansehen. Denn bei demselben Zustande des Gases wird man dasselbe noch als dicht in bezug auf einen großen Probekörper betrachten müssen, in welchem es in bezug auf einen sehr kleinen Probekörper bereits als verdünnt gelten kann. Man erhält aus der kinetischen Theorie ein anschauliches Bild, indem man das Verhältnis der mittleren Weglänge der den Probekörper umgebenden Molekeln zu dessen mittlerer Dimension als Maß für die Dichte festsetzt.

Man wird daher, wenn man die von der Strahlung auf die Materie übertragenen Kräfte untersuchen will, auf *möglichst kleine*, jedoch einzeln immerhin *noch präzise* wahrnehmbare und *verfolgbare Probekörper* der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-6} cm ver-

wiesen, weil an solchen schon bei Gasdrucken von Bruchteilen der Atmosphäre Versuchsumstände eintreten, bei welchen die mittlere Weglänge groß ist gegen die Dimensionen des Probekörpers.

Aber auch noch von einem zweiten Standpunkte aus dürften solche Probekörper besonders geeignet sein, Einblick in die theoretisch zwar vielfach *durchdachte*, aber bisher experimentell noch so wenig *untersuchte* Wechselwirkung von Strahlung und Materie zu gewähren.

Denn die Kräfte der Strahlung — im allgemeinen sehr klein zu erwarten — sind jedenfalls der Oberfläche der bestrahlten Probekörper proportional, die andere stets auch einwirkende Kraft, die Schwerkraft, dem Volumen derselben.

Bei Probekörpern vorerwähnter Größenordnung wird nun das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen bereits so groß, daß sie durch die vermuteten Kräfte der Strahlung in progressive, an einzelnen Probekörpern direkt beobachtbare Bewegung versetzt werden können.

Es sind also *zwei* relevante Gesichtspunkte, welche die *Beobachtung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie an solch kleinen Probekörpern aussichtsreich erscheinen lassen.*

Schließlich war diese Art der Untersuchung außerordentlich nahegelegt, seitdem Svante Arrhenius die universelle Bedeutung der durch die Strahlung auf kleine Materieteilchen übertragenen Bewegungsgröße für die kosmische Physik erkannt und diese Gedanken zuerst in seinen Studien „Über die Ursachen des Nordlichtes“ [1]) und im „Werden der Welten“ niedergelegt hatte. Vorliegende Untersuchung wird nun solche in kosmischen Vorgängen fortwährend ablaufende Prozesse in Laboratoriumsräumen wiederholen und damit in die direkte Untersuchung der Fragen eintreten.

Allerdings weicht der Weg, den ich im folgenden betrete, von den herkömmlichen Verfahren ab; aber er wird von solcher Empfindlichkeit sein, daß Kräfte von der Größe 10^{-11} Dyne und darunter, also viele millionen Male kleinere Kräfte als jene, die jemals gemessen wurden, noch mit Exaktheit zur Messung gelangen werden.[2])

1) Physikal. Zeitschr. 2. p. 81, 97. 1900.

2) Die Bewegung dieser Probekörper im Lichte habe ich zum ersten Male im Jahre 1910 angegeben (vgl. Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 119 (IIa), p. 836. 1910). — Vgl. ferner Physik. Zeitschr. 15.

Der Probekörper befinde sich im Gasraume von Atmosphärendruck oder von Bruchteilen desselben; jede Bewegung erfolgt dann bekanntlich als Bewegung im widerstehenden Mittel gleichförmig (vgl. diese Annalen[1]), die Geschwindigkeit des Probekörpers ist der auf ihn wirkenden Kraft proportional. Die Proportionalitätskonstante ist die Beweglichkeit des Partikels, welche nach den verschiedenen von mir bereits l. c. erörterten mechanischen und optischen Verfahren bestimmt werden kann.

Gelingt es nun etwa, die auf einen geladenen Probekörper angreifende Gravitationskraft durch eine vertikal nach aufwärts gerichtete elektrostatische Kraft zu kompensieren, so daß derselbe nur unter Einwirkung jener Kräfte steht, welche die Strahlung auf ihn überträgt, dann ist die Messung letzterer Kräfte auf die einfachste physikalische Messung, auf die Messung einer gleichförmigen Geschwindigkeit des Probekörpers zurückgeführt.

Die Versuchsanordnung, welche dies ermöglicht, beschreibe ich im folgenden und gebe hierzu auf p. 85 u. 86 noch eine detaillierte Skizze sowie eine Photographie (Taf. I) derselben.

§ 2. Kurze Beschreibung der Versuchsanordnung.

Durch drei Apochromatobjektivlinsen werden die Strahlen einer Bogenlampe konvergent gemacht und schließlich durch ein Mikroskopobjektiv, Apertur 0,3, Äquivalentbrennweite 17 mm geleitet. Aus diesem Objektive tritt in horizontaler Richtung der in Taf. IV erste Photogr. photographierte Doppelkegel der Strahlen aus. Dieser Strahlenkegel ist mit Mikrometerschrauben nach der Richtung von drei kartesischen Koordinaten verstellbar, und zwar in die Richtung seiner Fortpflanzung nach vor- und rückwärts, sich selbst parallel in die Höhe aufwärts und abwärts und ferner seitlich rechts und links.

Spiegelbildlich dazu wird ein gleich intensiver, ebenso verstellbarer Strahl einer zweiten Bogenlampe dem ersten

---

p. 608—610. 1914; Wiener Akademischer Anzeiger 11. 7. Mai 1914; Fußnote der Physik. Zeitschr. 15. p. 952. 1914; Wiener Akademischer Anzeiger Nr. 4, 3. Februar 1916.

1) F. Ehrenhaft, Über die Teilbarkeit der Elektrizität § 6. 1918.

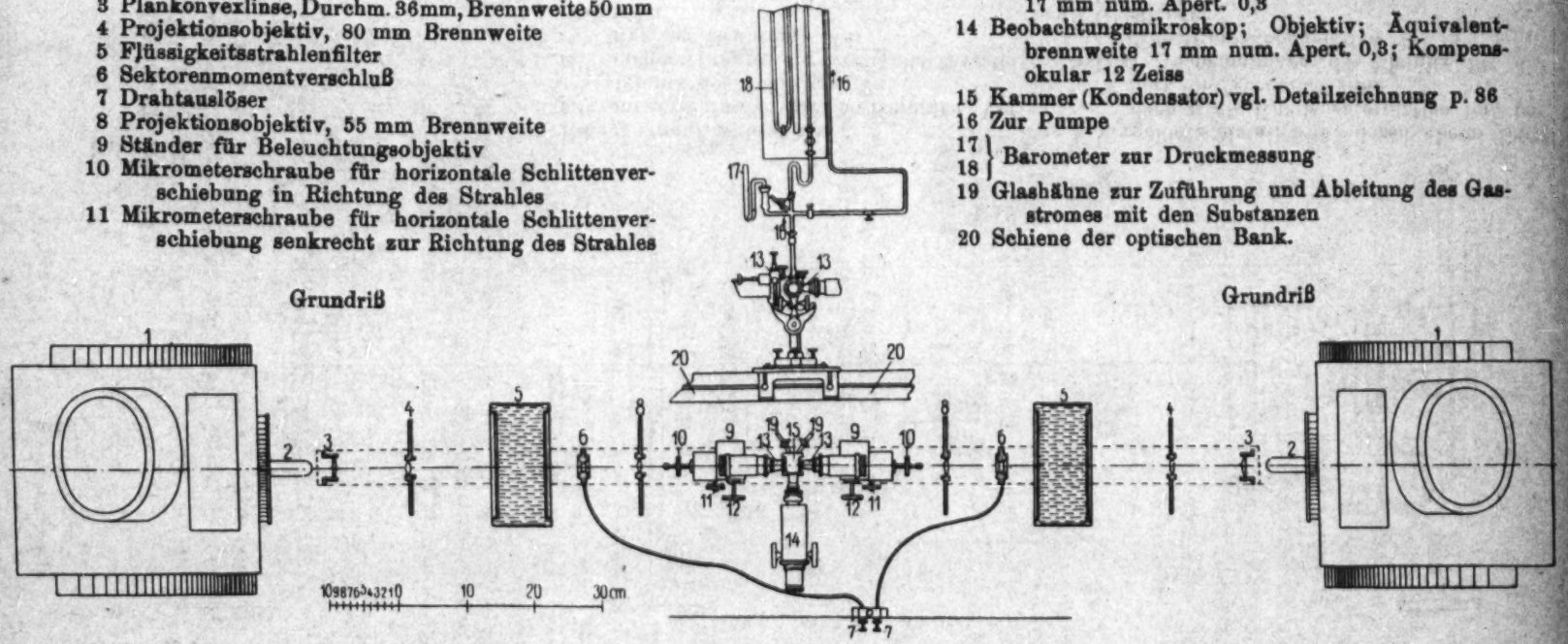
Darstellung I. Anordnung zur Beobachtung und Messung der photophoretischen Kräfte.

1 Gleichstrombogenlampe, 20—25 Amp.
2 Röhrenförmige Blende
3 Plankonvexlinse, Durchm. 36 mm, Brennweite 50 mm
4 Projektionsobjektiv, 80 mm Brennweite
5 Flüssigkeitsstrahlenfilter
6 Sektorenmomentverschluß
7 Drahtauslöser
8 Projektionsobjektiv, 55 mm Brennweite
9 Ständer für Beleuchtungsobjektiv
10 Mikrometerschraube für horizontale Schlittenverschiebung in Richtung des Strahles
11 Mikrometerschraube für horizontale Schlittenverschiebung senkrecht zur Richtung des Strahles
12 Mikrometerschraube für Höhenverstellg. des Strahles
13 Beleuchtungsobjektiv, Äquivalentbrennweite 17 mm num. Apert. 0,3
14 Beobachtungsmikroskop; Objektiv; Äquivalentbrennweite 17 mm num. Apert. 0,3; Kompensokular 12 Zeiss
15 Kammer (Kondensator) vgl. Detailzeichnung p. 86
16 Zur Pumpe
17, 18 } Barometer zur Druckmessung
19 Glashähne zur Zuführung und Ableitung des Gasstromes mit den Substanzen
20 Schiene der optischen Bank.

Vorderansicht

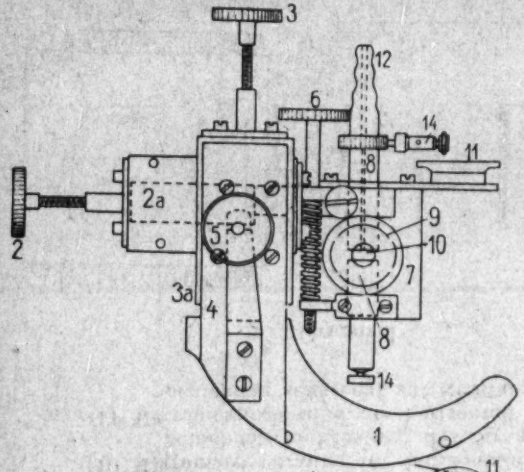
Grundriß

Grundriß

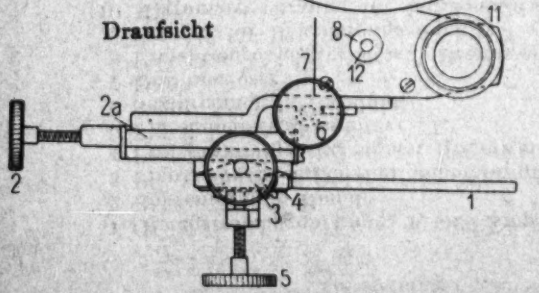


Darstellung II. Detailzeichnung der Kammer (Kondensator) mit Einstellvorrichtung.

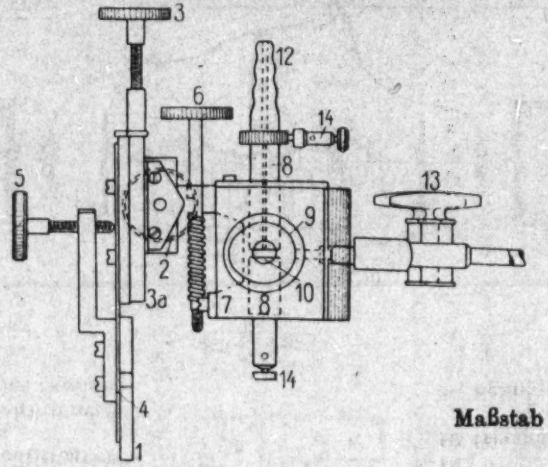
Vorderansicht des Kondensators mit einer auf horizontal gestelltem Mikroskopstativ anschraubbaren Einstellungsvorrichtung für die Kammer (Kondensator)



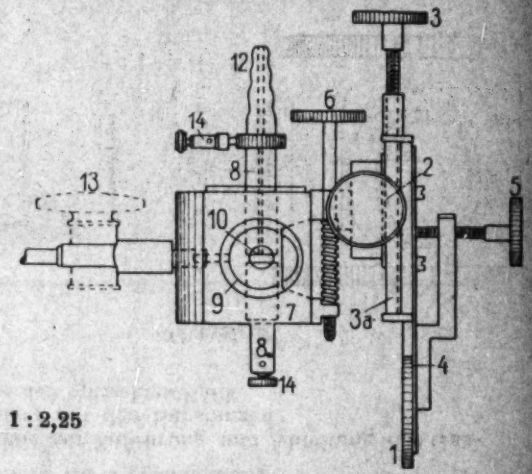
Draufsicht



Seitenansicht von rechts



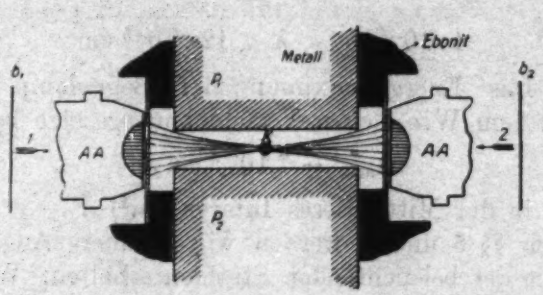
Seitenansicht von links



Maßstab 1 : 2,25

1 Flügel zum Anschrauben
2 Mikrometerschraube zur horizontalen Verstellung des Schlittens (2a)
3 Mikrometerschraube zur vertikalen Verstellung des Schlittens (3a)
4 Stahlfeder
5 Schraube zur Neigung des Kondensators um eine zum Strahle parallele horizontale Achse
6 Schraube zur Neigung des Kondensators um eine zum Strahle senkrechte horizontale Achse
7 Ebonitgehäuse der Kammer (Kondensator)
8 Vergoldete Metallstifte, deren ebene Endflächen als Kondensatorplatten fein poliert und vergoldet sind
9 Drei Ausnehmungen des Ebonits für die drei Mikroskopobjektive
10 Glasfenster
11 Libelle
12 Ansatz für die Evakuationspumpe
13 Zwei Glashähne zur Zuführung und Ableitung des Gasstromes mit den Substanzen
14 Klemmschrauben für die Spannungszuleitung

Strahle entgegengerichtet. Durch die Verstellvorrichtungen ist es möglich, diese beiden Strahlenbündel einander so entgegenlaufen zu lassen, daß sie exakt koaxial werden und einander entgegenlaufend zur Deckung gebracht werden können. Eine einfache automatische Vorrichtung gestattet, zwei Momentverschlüsse b_1 und b_2 so zu schließen, daß zu jedem Zeitpunkte entweder nur Strahl 1 oder nur Strahl 2 wirkt, oder aber, daß die beiden entgegenlaufenden Strahlen gleichzeitig wirken.



Der Kreis *K* stellt den im Gesichtsfeld des Mikroskopes zur Abbildung gelangenden Raum dar.

Fig. 1.

Diese horizontal justierten Strahlen passieren ein homogenes, vertikales, elektrisches Feld, das durch die kreisförmigen Platten P_1 und P_2 (vgl. Fig. 1, p. 87) eines mit Libellen horizontal montierten Kondensators gebildet wird. Der Kondensatorraum selbst schließt luftdicht und hat drei Glasfenster für die zwei koaxialen Beleuchtungsstrahlen sowie zur Beobachtung durch das senkrecht zu ihnen justierte Objektiv des Beobachtungsmikroskopes. Zum Innenraum des Kondensators führt eine Zuführung und Abführung für die einzuleitenden Gase und schließlich eine Bohrung durch die obere Platte zur Evakuationspumpe.

Durch das senkrecht zur Richtung der beiden koaxialen Strahlen 1 und 2 montierte Mikroskop mit horizontaler Achse können die Vorgänge in jener Vertikalebene beobachtet werden, welche durch die Achse der beiden koaxialen Strahlen sowie durch die Achse des Kondensators gebildet wird; ein Verstellen des Mikroskopes in die Richtung seiner Achse gestattet die Beobachtung von Vorgängen in Ebenen, welche zu der vordefinierten parallel sind.

Da die Strahlen je eine 10 cm dicke Wasserschicht passieren müssen, gelangen alle ultraroten Strahlen mit Wellenlängen

$$\lambda > 12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

nicht ins Beobachtungsfeld.

Die Glasbestandteile des Lichtweges absorbieren bekanntlich ultraviolettes Licht bis ca. $\lambda = 4 \cdot 10^{-5}$ cm.

Wir haben es also bloß mit Lichtwellenlängen des Intervalles

$$4 \cdot 10^{-5} \text{ cm} < \lambda < 12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

zu tun. Das Energiemaximum der Bogenlampenstrahlung liegt nach dem Wienschen Verschiebungsgesetze bei

$$\lambda_{max.} = 7{,}10^{-5} \text{ cm},$$

also zirka in der Mitte dieses Intervalles.[1])

In den §§ 8 und 9 werden wir genauere Angaben über die Energie der beleuchtenden Strahlen erhalten. Wir nehmen vorweg, daß die *mittlere* Energiedichte des Strahles 1 in der Zone engster Einschnürung (Brennfläche) ca. 327mal größer ist als die Energiedichte der unkonzentrierten Sonnenstrahlung über die Erdatmosphäre. Die Energiedichte nimmt natürlich gegen das Zentrum der Brennfläche hin zu. Die Methode zur Bestimmung des Gradienten der Energiedichte in der Brennfläche werden wir später erörtern.

Die Photographien des Strahles (Taf. IV) habe ich ausgeführt, indem ich durch den Kondensator Rauch fließen ließ; das von den Rauchpartikeln senkrecht zur Richtung der beleuchtenden Strahlen abgebeugte Licht schwärzte die photographische Platte eines an Stelle des beobachtenden Auges justierten photographischen Apparates nach ca. dreiviertel Stunden. Die so entstandene Photographie ist also ein Dunkelfeldbild.

§ 3. Qualitativer Teil.

Versuche über Photophorese.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind durchaus an Materieteilchen von der Größenordnung $20 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ cm Radius ausgeführt worden.

---

1) O. Lummer, Verh. d. D. Physik. Ges. **1.** p. 235. 1899.

Grundversuch I.

Es sei nur Strahl 1 wirksam, der Strahl 2 durch den Sektorenmomentverschluß geschlossen.

Ein Probekörper von bestimmtem Materiale fällt im gaserfüllten Raume mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit herab, er gerät in den Kegel des intensiven Strahles und wird aus der lotrechten Fallrichtung *im Sinne* der Fortpflanzung der auffallenden Strahlung fortgeführt; nachdem

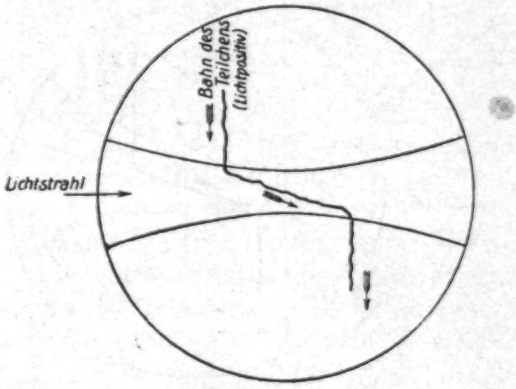


Fig. 2.

er den intensiven Teil der Strahlung verlassen hat, fällt er wieder lotrecht herab. Im intensivsten Teile, der Achse des Strahles, bewegt er sich oft geradezu in horizontaler Richtung. Dieses Verhalten zeigen z. B. Goldkugeln, Silberkugeln, Quecksilberkugeln, welche durch galvanische Zerstäubung in reinem, trockenstem Stickstoff erzeugt wurden, Terpentinrußteilchen, Kampferqualm in Luft usw. usw. der hier untersuchten Größenordnung.[1]) In Fig. 2 ist die Bahn eines solchen Probekörpers gezeichnet.

---

1) *Nachtrag bei der Korrektur:* Einer Fortsetzung vorliegender Untersuchungen, welche ich mit G. Laski ausführe und die an dieser Stelle erscheinen wird, sollen hier einige Ergänzungen vorläufig entnommen werden. Vom Lichte weggedrückt werden u. a. Kalium verdampft in N. Kadmium in N, ferner Natrium und Magnesium in N (die beiden letzten zeigen bloß schwache Wirkung). Vgl. ferner Fußnoten p. 90 und 92.

Grundversuch II.

Ein anderes Partikel derselben Größenordnung fällt im Gravitationsfelde vertikal nach abwärts, kommt in den Strahlenkegel und wird von diesem *der Fortpflanzungsrichtung der auffallenden Strahlung entgegengeführt.* Nach Verlassen des intensiven Teiles des Lichtkegels fällt es wieder lotrecht herab. Vertreter solcher Art von Materieteilchen sind Schwefelkugeln, Selenkugeln, erzeugt durch Verdampfung im reinsten Argongase (über die Selenkügelchen wird später noch einiges zu

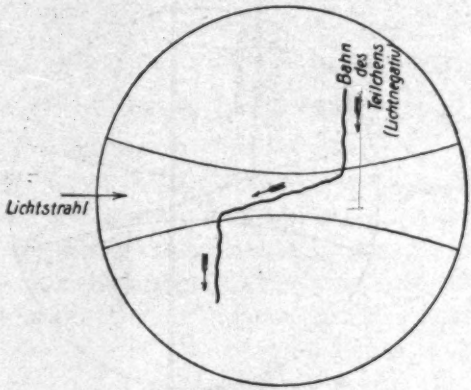


Fig. 3.

berichten sein), Salpetersäuretröpfchen bzw. Zersetzungsprodukte derselben in atmosphärischer Luft, Nebeltröpfchen (erzeugt durch Durchleiten von Stickoxyden durch Wasser); ausgezeichnete Demonstrationsobjekte sind die Rauchpartikel einer Zigarre oder Zigarette, Verbrennungsprodukte des Holzes usw.[1])

Zu Grundversuch I und II.

Ohne über die Natur der Erscheinungen damit etwas aussagen zu wollen, bezeichnen wir die Probekörper dieser Größenordnung, welche Bewegungsimpulse *im Sinne* der Fortpflanzungsrichtung der Strahlung erhalten, als *lichtpositive,* solche, welche

1) *Nachtrag bei der Korrektur:* Zum Lichte werden ferner geführt Jodkügelchen verdampft in N, ebenso Wismut. Thallium, Phosphor, Blei. alle hergestellt durch Verdampfung der Suhstanz in reinstem trockenstem Stickstoff. Die Wirkung auf Blei ist sehr schwach. Bezüglich des Verhaltens von Tellur, Arsen, Antimon vgl. die Fußnote p. 92.

dieser Richtung *entgegenlaufen*, als *lichtnegative*. Die Figg. 2 und 3 stellen die Zeichnung solcher Bahnen dar. Der Pfeil gibt die Einfallsrichtung der Strahlung an.

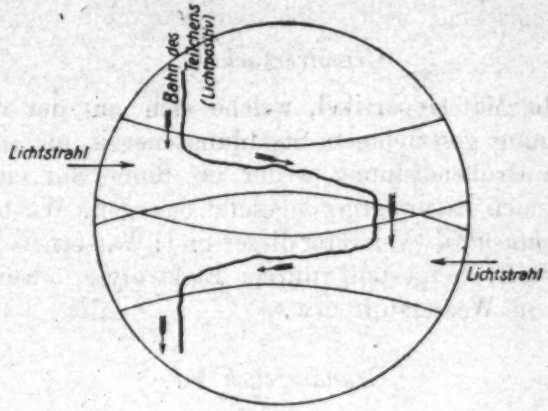


Fig. 4.

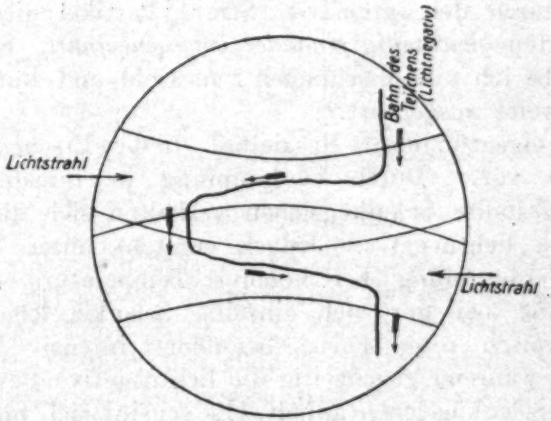


Fig. 5.

Versuch III und IV.

Die beiden Strahlenkegel werden übereinander justiert. Die Figg. 4 und 5 zeigen die Bahnen eines lichtpositiven (z. B. Silber) bzw. eines lichtnegativen (z. B. Selen) Probekörpers. Diese fallen zunächst vertikal nach abwärts, geraten in den Kegel des Strahles 1 und werden in demselben je nach Materieart in seine Richtung oder entgegengesetzt getragen; nach Verlassen des Strahles 1 fallen sie im unerleuchteten Raume wieder vertikal nach abwärts, um im Bereiche des

Strahles 2, welcher sich der Richtung des Strahles 1 entgegengesetzt fortpflanzt, wieder von der Strahlung fortgeführt zu werden. Auf diese Weise beschreiben die Probekörper die in den Figuren reproduzierten U-förmigen Bahnen.

Grundversuch V.

Es gibt Materiepartikel, welche sich mit der mir bisher zur Verfügung gestandenen Strahlungsenergie und in der beobachteten Größenordnung weder im Sinne der einfallenden Strahlung noch dieser entgegengesetzt bewegen. Wir bezeichnen diese als *lichtneutral*. Vertreter dieser sind: Wassernebeltröpfchen im Sauerstoff, hergestellt durch Elektrolyse, ebenso solche Tröpfchen in Wasserstoff usw.

Grundversuch VI.

In einem Gemische lichtpositiver und lichtnegativer Materie werden durch den intensiven Strahl Partikel dieser beiden Materiearten *gleichzeitig einander entgegengeführt*. Solche Versuche habe ich mit Mischungen von Gold und Rauch, Silber und Schwefel ausgeführt.[1])

Ein eigentümlicher Spezialfall dieser Erscheinung liegt bei *Selen* vor. Durch Verdampfung in reinstem Argongase hergestellte Selenkügelchen verhalten sich außerordentlich stark lichtnegativ. Jedoch entsteht unter Umständen durch Verdampfung bei höherer Temperatur eine Selensuspension, bei der sich einzelne Selenkügelchen mit für Selen typisch roter Farbe besonders intensiv lichtpositiv bewegen, während gleichzeitig die lichtnegative Bewegung der anderen Selenkügelchen anhält. Es scheint sich hier um eine allotrope Modifikation des Selens, die sich lichtpositiv verhält, zu handeln. Die Erscheinung ist zurzeit in näherer Untersuchung.[2])

---

1) Ebenso kann leicht beobachtet werden, daß ein Partikel ein anderes von derselben Materialart wegen bedeutend größerer Geschwindigkeit in benachharter Bahn überholt.

2) *Nachtrag bei der Korrektur:* Ähnliches Verhalten wie die Selenkügelchen zeigen Tellur-, Arsen-, Antimonkügelchen, erzeugt durch Verdampfen in kleinen Quarzsiederöhren in reinstem trockenstem Stickstoff oder Wasserstoffgas. Auch bei diesen Substanzen gibt es Modifikationen,

Es kann also das beobachtete Phänomen der lichtpositiven und lichtnegativen Bewegung ersichtlich nicht durch Strömungen des umgebenden Gases erklärt werden.

Nachfolgende Fig. 6 stellt die gleichzeitig erfolgende Bewegung eines lichtpositiven und eines lichtnegativen Teilchens dar.

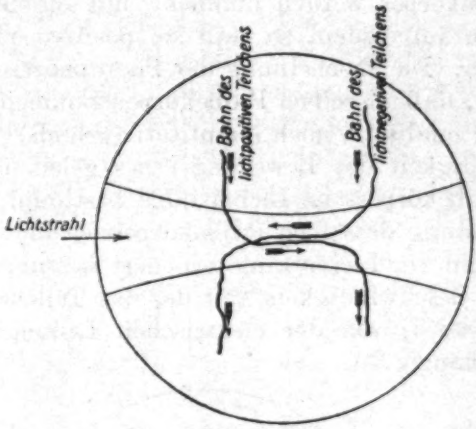


Fig. 6.

Es werden also Substanzen durch das Licht geschieden.

Grundversuch VII.

Die beobachtete Erscheinung der *Fortbewegung* der *Materie im Lichte*, will ich der Kürze halber *Photophorese nennen.*

Wir legen uns nun die Frage vor, wovon die Photophorese abhängt bzw. welcher Natur die Kräfte sind, welche die Photophorese bewirken. Sind die *photophoretischen Kräfte* insbesondere solche *erster* oder *zweiter* Art?

Hängt die Erscheinung z. B. von der elektrischen Ladung der Probekörper ab oder nicht?

Durch Verdampfung hergestellte Probekörper (Schwefel, Quecksilber, Selen) sind beim Fehlen anderer ionisierender Wirkungen vollkommen ungeladen und bleiben es auch in

---

die sich lichtpositiv bzw. lichtnegativ verhalten. Sie zeichnen sich alle durch starke Effekte aus, Eine Detailuntersuchung über Selen und Schwefel durch I. Parankiewicz wird in kurzer Zeit hier veröffentlicht werden.

unserem Lichtstrahle vorbeschriebener Art. Es ließe sich jede Auf- oder Abladung bei jedem einzelnen Probekörper sofort konstatieren.

Die lichtpositive wie lichtnegative Photophorese ist auch bei vollkommen ungeladenen und auch so bleibenden Probekörpern vorhanden.

Die Probekörper werden nunmehr mit einem ionisierenden Präparate aufgeladen, so daß sie positive oder negative Ladung tragen. Die Erscheinung der Photophorese wird durch den Umstand, daß dieselben Probekörper nunmehr Ladungen tragen, weder qualitativ noch quantitativ geändert. Denn wird die Geschwindigkeit der Bewegung eines geladenen oder ungeladenen Probekörpers im Lichtstrahle bestimmt, sodann die elektrische Ladung desselben Probekörpers geändert und seine Geschwindigkeit im Lichtstrahle erneuert bestimmt, so zeigt sich, daß die Geschwindigkeit, mit der das Teilchen im Lichtfelde bewegt wird, von der elektrischen Ladung des Probekörpers unabhängig ist.

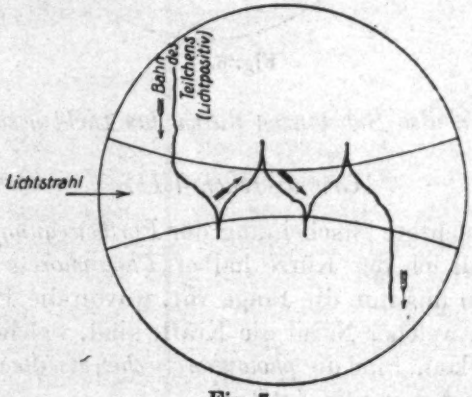


Fig. 7.

Die Photophorese hat also nichts zu tun mit der elektrischen Ladung der Probekörper bzw. mit deren Auf- und Abladung. Die Photophorese kann daher ebensogut an geladenen wie an ungeladenen Probekörpern untersucht werden.

Versuch VIII.

Ein geladener Probekörper kann durch ein vertikales elektrisches Feld beliebig oft gehoben werden und fällt bei ausge-

schaltetem Felde wieder im Schwerefelde herab. Konzentrieren wir das Licht auf einen so bewegten Probekörper derart, daß die photophoretischen Kräfte wirksam werden, dann stellen die in beifolgenden Figg. 7 und 8 abgebildeten Bahnen die Bewegung eines lichtpositiven bzw. eines lichtnegativen Probekörpers dar.

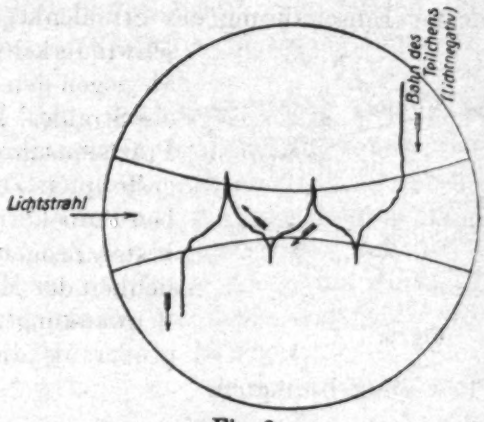


Fig. 8.

Versuch IX.

Man justiert beide einander entgegengerichtete Strahlen exakt in dieselbe Horizontale. Die Fallbewegung eines geladenen Partikels wird durch ein entsprechendes elektrisches Feld aufgehoben. Das Kügelchen wird im Raume gewissermaßen frei aufgehängt. Die Momentverschlüsse gestatten das gleichzeitige Abblenden des einen und das Öffnen des entgegengerichteten Strahles. Auf diese Weise kann ein lichtpositiver Probekörper in der Richtung der einfallenden Strahlen, ein lichtnegativer dagegen gegen die Richtung der einfallenden Strahlen oftmals hin- und hergeführt werden. Bei Probekörpern, bei welchen die photophoretischen Kräfte wesentlich größer sind als die vertikal wirkende Erdschwere, kann der Versuch auch bei ungeladenem Probekörper oder ohne daß die Erdschwere durch ein elektrisches Feld kompensiert wird, wiederholt durchgeführt werden. Denn er hat im Lichtstrahl eine große Strecke zurückgelegt, ehe er um ein merkbares Stück herabgefallen ist.

Versuch X.

Die Bewegung des Probekörpers wird durch den Strahl sofort eingeleitet. Sie wächst bzw. nimmt ab mit der Intensität des wirkenden Strahles. So wurden z. B. gleiche Wege von $11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm von einem lichtpositiven bzw. von einem lichtnegativen Körper in in nachfolgender Fig. 9 angeführten Sekunden zurückgelegt. Die kürzesten Zeiten beziehen sich auf die Zonen engster Einschnürung des Strahlenkegels, die Geschwindigkeiten nehmen ab gegen den breiten Teil des Strahles. Die auf einer Präzisionsuhr wiederholt gestoppten Zeiten desselben Probekörpers sind die besten Zeugen der Verläßlichkeit der Messung. Die Schwankungen sind nie größer als die durch die Brownsche Bewegung bedingten.

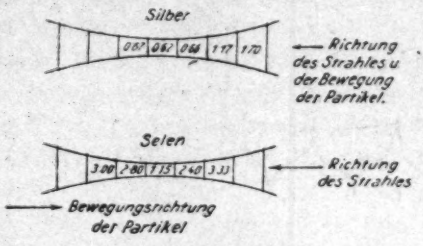


Fig. 9.

Versuch XI.

Die gleichen Erscheinungen sind auch in spektral zerlegtem Lichte oder in durch konzentrierte $CuSO_4$-Lösung filtriertem oder in monochromatischem Lichte zu konstatieren. Allerdings wird bei geringerer Intensität der wirksamen Strahlen die Erscheinung entsprechend schwächer, doch lassen sich die Erscheinungen noch messend verfolgen.

Die Erscheinung hängt auch nicht von der schwachen Konvergenz des Doppelkegels des in Photographie 1, Taf. IV reproduzierten Strahles ab, denn sie tritt auch in dem in Photographie 2, Taf. IV reproduzierten Parallelstrahle auf.

Grundversuch XII.

Wir erniedrigen den Gasdruck stufenweise; es wurde dies vom Atmosphärendruck bis 14 mm Quecksilber ausgeführt. Die lichtpositiven Materieteilchen bleiben lichtpositiv, ebenso behalten die lichtnegativen Probekörper diese Eigenschaft bei. *Die Geschwindigkeit der Photophorese im Felde des Lichtstrahles nimmt aber mit zunehmendem Grade der Verdünnung des umliegenden Gases wesentlich zu.*

Die Erscheinung ist ferner unabhängig von der Art des den Probekörper umgebenden Gases. Die Photophorese in Wasserstoffgas ist z. B. dem geringeren Widerstande, den dieses Gas der Fortbewegung des Probekörpers entgegensetzt entsprechend, ersichtlicherweise bedeutend größer als die des gleichartigen Probekörpers in Stickstoff, in letzterem wieder größer als in Argon.

Wir gehen nunmehr zur quantitativen Bestimmung der Kräfte über, welche die Strahlung auf die Probekörper überträgt.

§ 4. Quantitativer Teil.

An einem solchen Probekörper konnte ich bisher nachfolgende Ortsänderungen erkennen: 1. Die gerichtete Bewegung infolge der Erdschwere. 2. Die gerichtete Bewegung der geladenen Probekörper infolge wirkender elektrostatischer Kräfte. 3. Die gerichtete Bewegung infolge der Einwirkung des Lichtstrahles (lichtpositive und lichtnegative Bewegung). 4. Die ungeordnete Brownsche Bewegung.

Zur Erforschung der sie hervorrufenden Kräfte müssen die Versuche so geleitet werden, daß jede einzelne Kraft durch entsprechende Abstufung oder Kompensation der übrigen Kräfte bzw. der von ihnen hervorgerufenen Ortsänderungen untersucht werden kann; die Brownsche Bewegung kann allerdings erfahrungsgemäß nur in geringem Maße (Druckänderung, Temperaturänderung) beeinflußt werden.

Will man z. B. elektrische Ladungen der Partikel messen, so wird man alle Steig- und Fallbeobachtungen nicht im intensiven Teile des Lichtkegels, in welchem sich die bewegenden Kräfte des Lichtes bemerkbar machen, ausführen, sondern im breiten, verhältnismäßig lichtschwachen Teile des Kegels bzw. in diffusem Lichte. Dort ist die Einwirkung der dritten Bewegung vollkommen zu vernachlässigen.[1])

Wir schreiten nun zur Berechnung der Kräfte, welche von der Strahlung auf den Probekörper ausgeübt werden.

Beschränken wir uns für den Augenblick auf ein geladenes Partikel oder Kügelchen und kompensieren die auf dieses wirkende Schwerkraft durch eine von einem vertikal nach aufwärts gerichteten Felde herrührende elektrische Kraft. Der

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 119. p. 836. 1910.

auf das Partikel wirkende Strahl ist horizontal gerichtet. Damit hätten wir jenen Fall experimentell realisiert, den Maxwell in § 793 seines Lehrbuches in dem Satze: „... konzentriertes elektrisches Licht werde wahrscheinlich einen noch größeren Druck ausüben als die Sonnenstrahlung, und es wäre nicht unmöglich, daß die Strahlen eines solchen Lichtes, wenn sie auf ein dünnes metallisches Blättchen, das im Vakuum fein aufgehängt ist, fallen, an diesem einen beobachtbaren mechanischen Effekt ausüben könnten" aussprach.

Im Felde homogener Strahlung gerät dieses Kügelchen in gleichförmige, horizontale Bewegung und hat daher seine Endgeschwindigkeit im widerstehenden Mittel sofort erreicht.

Ein weiterer Spezialfall ist der, daß die von der Strahlung hervorgerufene Geschwindigkeit schon an und für sich so groß ist, daß die Fallgeschwindigkeit nur einen kleinen Bruchteil derselben beträgt oder gegen diese ganz verschwindet. Die Bewegung eines solchen Partikels erfolgt dann in horizontaler Bahn mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit v_L, welche der auf das Partikel wirkenden Kraft proportional und mit ihr durch die Gleichung

$$\mathfrak{v}_L = B\,\mathfrak{P}_L \tag{1}$$

verknüpft ist. Hier ist B die Beweglichkeit, die Geschwindigkeit der Bewegung des Probekörpers im Gase bei der treibenden Kraft Eins.

Da diese Beweglichkeit sich durch drei verschiedene Methoden aus der Fallgeschwindigkeit unter Zugrundelegung der Widerstandsgesetze, aus der Farbe des abgebeugten Lichtes und aus der Brownschen Bewegung bestimmen läßt, so ist zufolge der Beziehung

$$\mathfrak{P}_L = \frac{\mathfrak{v}_L}{B}$$

die Bestimmung der Größe der Kräfte $\mathfrak{P}$ lediglich auf die Messung der Geschwindigkeit zurückgeführt, mit der der Probekörper im homogenen Strahle bewegt wird und die Richtung der Kraft durch die Richtung der von ihr hervorgerufenen Geschwindigkeit gegeben.[1])

1) *Praktische Durchführung einer Messung.* — Bei dem durch Photographie 1, Taf. IV gekennzeichneten Strahle ist die Wirkung der Strahlung in der engsten Zone groß, so daß bei vielen Partikeln die Kräfte

Damit ist die anscheinend komplizierte Aufgabe der Messung der von der Strahlung auf die Materie übertragenen bewegenden Kräfte auf eine einfache physikalische Messung,

---

der Strahlung diejenigen der Schwerkraft übertreffen. Daher erscheint es am einfachsten, ein Partikel zunächst nicht im intensiven Strahle, sondern außerhalb desselben in der diffusen, schwachen Beleuchtung des obern oder untern Gesichtsfeldes ins Auge zu fassen und dort eine Serie von Fallzeiten und Steigzeiten im Schwere- bzw. im elektrischen Felde zu messen. Wird dann das Partikel durch das elektrische Feld in den intensivsten Strahl gezogen oder dieser mit den drei Mikrometerschrauben so eingestellt, daß das Partikel in die engste Zone des Strahles zu liegen kommt, so wird der Probekörper von den Reaktionskräften des Strahlungsfeldes je nach der Art des Materials des Partikels entweder *vom* Lichte oder *zum* Lichte horizontal getragen. Durch Kommutieren der Strahlrichtung, (Öffnen bzw. Schließen der Momentverschlüsse) (p. 85) kann das Partikel mehrmals hin- und hergeführt und jedesmal die Passagezeit über eine horizontale Strecke gemessen werden. Bei genügender Apertur des auf das Teilchen scharf einstellbaren Beobachtungsmikroskopes ist im intensiven Strahle die Kernfarbe des von dem Partikel abgebeugten Lichtes leicht zu konstatieren. Damit sind experimentell alle jene Daten gegeben, welche zur Berechnung der Beweglichkeit des Partikels nach drei Methoden nötig sind.

Ein Beispiel illustriere den Fall: Silberkügelchen in reinem, trockenstem Stickstoff gemessen mit Objektiv AA, Apertur 0,3, Äquivalentbrennweite 17 mm, ein pars des Okularrasters $s = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm, Farbe des Kügelchens gelb.

Das Partikel wird im Sinne der Fortpflanzung der Strahlung durch das Gesichtsfeld getragen und braucht zur Passage der $11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm voneinander entfernten, aufeinander folgenden Strichmarken des Okulars 0,67, 0,62, 0,66, 1,17, 1,70 Sek.; im homogenen intensiven Lichtfelde bewegt sich daher das Kügelchen mit einer Geschwindigkeit

$$v_L = \frac{11{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}}{0{,}62\ \text{sec}} = \ldots$$

Durch Kommutieren der Strahlenrichtung wurde das Partikel wieder in die entgegengesetzte Richtung zurückbefördert, hatte aber den intensiven Teil des Strahles bereits verlassen, so daß die Zeiten über die Rasterabschnitte im entgegengesetzten Strahle 3,00, 1,6, 2,1 Sek. betrugen. Sodann wurde das negativ geladene Partikel aus dem Bereiche intensiver Strahlung gezogen und überdies der intensive Teil des Strahles mittels der Mikrometerschraube aus dem Gesichtsfelde gebracht, so daß das Teilchen in diffusem Lichte sichtbar blieb; so wurde es dann von den Kräften der Strahlen nicht affiziert und konnte einer Serienmessung von Steig- und Fallzeiten unterzogen werden (vgl. Anhang: Messungsprotokoll Nr. 17, p. 130). In vielen Fällen wurde nach solchen Serienmessungen nochmals eine Strahlungsmessung ausgeführt, indem die beiden

auf die Messung der Geschwindigkeit, zurückgeführt, mit der sich ein Körperchen im mikroskopischen Gesichtsfelde bewegt.

Die Aufgabe wird aber nicht komplizierter, wenn die auf das Partikel wirkende Schwerkraft von der Größenordnung der von der Strahlung übertragenen Kraft ist.

Es setzt sich in diesem Falle die Geschwindigkeit v_f des Teilchens zufolge der Schwerkraft mit der Geschwindigkeit v_L als Wirkung der Lichtkräfte vektoriell zusammen.

Es gilt dann

$$(2) \qquad \begin{cases} v_f = B\,mg, \\ v_L = B\,\mathfrak{P}_L, \end{cases}$$

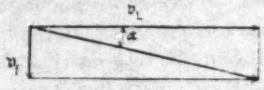


Fig. 10.

so daß durch Messung der Geschwindigkeit des Teilchens in der gegen den Horizont geneigten Bahn und durch Messung des Neigungswinkels α bei Kenntnis der Beweglichkeit sowohl das Gewicht als auch die Strahlungskraft ermittelbar ist.

Schließlich kann man z. B. auch ein Partikel vom Gewichte mg von einem vertikal nach aufwärts gerichteten Strahle treffen lassen.

Unter diesen Voraussetzungen lauten die Bewegungsgleichungen:

$$(3) \qquad \begin{cases} mg = \frac{1}{B}\,v_f, \\ \mathfrak{P}_L - mg = \frac{1}{B}\,v, \end{cases}$$

worin v_f die Fallgeschwindigkeit bloß unter dem Einflusse der Erdschwere, v die Steiggeschwindigkeit bei dem durch die Schwerkraft teilweise kompensierten Lichtdrucke bedeutet. Hierin sind v_f und v meßbar, B nach einer erörterten Methode bekannt, so daß aus den beiden Gleichungen mg und $\mathfrak{P}_L$ berechenbar sind.

Dieser Versuch scheint darum von besonderem Interesse zu sein, weil er eine experimentelle Nachahmung der der Theorie der Kometenschweife zugrunde gelegten Vorgänge darstellt (vgl.

Strahlen durch die sechs Mikrometerschrauben wieder mit ihren intensivsten Teilen auf das Partikel eingestellt wurden. Die derart gemessenen Daten sind ausreichend, um nach allen drei eingangs erörterten Methoden die Beweglichkeit und damit die von der Strahlung übertragene Kraft und auch die Ladung des Probekörpers zu errechnen.

Svante Arrhenius, Bredechin). Da wir in dem Grundversuche auch Probekörper fanden, die sich zum Lichte bewegen, so werden nicht nur jene Kometenschweife erklärlich, die sich von der Sonne ab-, sondern auch solche, welche sich dieser zuwenden.

Es wären auf diesem Wege also auch Schlüsse über die chemische Beschaffenheit der Kometenschweife nicht ausgeschlossen.

§ 5. Silberkugeln im Lichtfelde.

Um aus den Versuchen, welche die Bewegung der Silberkugeln im Felde des Lichtstrahles aufklären, einen Anhaltspunkt über die Abhängigkeit der photophoretischen Kräfte von der Größe dieser Silberpartikel zu gewinnen, ordnen wir alle Messungen an solchen Kugeln nach steigenden Fallgeschwindigkeiten, d. h. nach steigender Kugelgröße.

Diese Reihenfolge der Partikeln wurde schon l. c.[1]) angegeben, als die Fallzeiten der Kügelchen mit den Farben des von ihnen ausgestrahlten Lichtes in Zusammenhang gebracht wurden. In nachfolgender Tabelle ist zu jedem Partikel noch die Geschwindigkeit v_L hinzugefügt, mit der es im Sinne des Lichtstrahles fortgeführt wurde.

Tabelle

der Farben, Fallgeschwindigkeiten v_f und Geschwindigkeiten im Lichtstrahle v_L.

Silberkugel Nr.	1	22	15	14	16	17	19	18	21	4
Farbe des abgebeugten Lichtes	grün-gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb m. Stich ins Orange	gelb m. Stich Orange	orange-gelb	orange
Fall-geschwindigkeit $v_f \cdot 10^3 \frac{cm}{sec}$	1,23	1,47	1,57	1,69	1,99	2,32	2,33	2,39	3,32	3,86
Geschwindigkeit der Bewegung vom Lichte $v_L \cdot 10^3 \frac{cm}{sec}$	2,11	4,67	4,82	11,24	11,23	18,15	11,68	12,55	7,23	7,08

1) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56.** p. 52. 1918.

Mit zunehmender Fallgeschwindigkeit verschiebt sich die Farbe des von den Partikeln abgebeugten Lichtes zu längeren Wellenlängen. Langsam fallende Partikel erschienen gelbgrün, die nächst rascheren gelb, die folgenden orangegelb und schließlich die raschesten orange; kleinere Partikel können kurzwelligere Strahlen zerstreuen, während die langwelligeren Strahlen um das Partikel gleichsam noch herumwogen und in ihrer geradlinigen Ausbreitung durch das Hindernis nicht gestört werden.

Vergleicht man mit diesen Reihen der gemessenen Fallgeschwindigkeiten jene Geschwindigkeiten, mit welchen die Partikel im Sinne des Lichtstrahles fortgeführt wurden, dann erkennt man, daß *die Geschwindigkeiten* im Lichtstrahle von dem den kleinsten Partikeln zugeordneten Werte $2 \cdot 10^{-3}$ cm/sec *bei den Partikeln mittlerer Größe zu einem Maximum* $18 \cdot 10^{-3}$ *cm/sec anwachsen, um bei den größten Partikeln wieder auf einen Wert* $7 \cdot 10^{-3}$ *cm/sec herabzusinken.*

Wir kommen zu dem wichtigen Ergebnisse, daß ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Fortführungsgeschwindigkeit im Lichtstrahle für bestimmte mittlere Fallgeschwindigkeiten oder für bestimmte mittlere Partikelgrößen vorhanden ist.

Damit ist die Frage der Abhängigkeit der Lichtkräfte von der Größe des affizierten Probekörpers an einem Materiale in einer Größenordnung erörtert.

Wir können nun die grundsätzliche Frage entscheiden, ob die lichtpositiven und lichtnegativen Kräfte solche erster oder zweiter Art im Sinne unserer einleitend erörterten Gesichtspunkte darstellen.

§ 6. Untersuchungen über die Natur der lichtpositiven und lichtnegativen Bewegungsursachen.

Den grundlegenden Anhaltspunkt in dieser Frage wird die Abhängigkeit der Erscheinungen vom Gasdrucke geben. Das qualitative Experiment XII zeigte, daß die durch die Strahlung hervorgerufenen Bewegungserscheinungen vom Druck des Gases insofern unabhängig sind, als sowohl lichtpositive wie lichtnegative Probekörperchen der bisher untersuchten Größenordnung bei Abnahme des Druckes des umgebenden Gases ihre Eigenschaft, sich je nach der Materialart lichtpositiv oder lichtnegativ zu verhalten, beibehalten. Diese

Tatsache wollen wir durch eine zahlenmäßige Untersuchung ergänzen und sehen, ob die vom Lichte herrührenden Erscheinungen von einer Kraft zweiter Art beeinflußt werden.

In jedem Falle wird die Bewegung eines Kügelchens unter dem Einflusse der Lichtkraft durch die Gleichung

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B}$$

beschrieben werden; B ist eine der Reibung im Gase entsprechende Größe, die vom Radius des Kügelchens und infolge der auftretenden Gleitung vom Gasdrucke abhängig ist. Diese Abhängigkeit wird, wie bereits erwähnt, erst bei Drucken bemerkbar, bei welchen die sogenannte mittlere molekulare Weglänge des Gases mit dem Radius des Kügelchens vergleichbar wird.

Rührt die vom Kügelchen unter dem Einflusse des Lichtes erreichte Geschwindigkeit v_L nur von Kräften erster Art und nicht von Einwirkungen des umgebenden Gases (Kräften zweiter Art) her, so muß das Experiment die Unabhängigkeit der Größe dieser Kräfte $\mathfrak{P}_L$ vom Gasdrucke ergeben, wenn die Gleitung berücksichtigt wird.

Tritt aber eine Abhängigkeit der Kräfte $\mathfrak{P}_L$ vom Gasdrucke ein, dann sind die von der Strahlung übertragenen Kraftwirkungen zumindest zum Teil vom umgebenden Gase bzw. von Sekundärwirkungen herrührend. (Bewegung der Materie als Folgeerscheinung der Bewegung von Gasschichten um die Partikel, Crookessche Kräfte, Radiometerkräfte oder andere hypothetische Kräfte.)[1])

Die die Kräfte zweiter Art betreffende experimentelle Literatur ist zwar äußerst umfangreich[2]), jedoch zu einer einheitlichen Behandlung im Hinblick auf theoretische Ausbeute wenig geeignet. Die experimentelle Literatur über die Kräfte erster Art beschränkt sich dagegen lediglich auf die Bestätigung des Maxwellschen Strahlungsdruckes durch Lebedew[3]) und ferner durch Nichols und Hull.[4]) Um so be-

1) Solche Versuche wurden bis 16 mm Hg geführt. Zu noch kleineren Drucken überzugehen, ist bloß eine Frage der Geduld. Doch lohnt es sich kaum, da für Probekörper unserer Größenordnung das Gas bei diesen Drucken schon als hochevakuiert zu betrachten ist.

2) Vgl. u. a. nur Poggendorff, Beiblätter 1. p. 73. 1877.

3) P. Lebedew, Die Druckkräfte des Lichtes. Ann. d. Phys. 6. p. 433. 1901; 32. p. 411. 1910.

4) E. F. Nichols u. G. F. Hull, Ann. d. Phys. 12. p. 223. 1903.

stimmter sind aber die bisher über die Kräfte erster Art gemachten theoretischen Aussagen.

Wir wollen nun versuchen, die experimentellen Arbeiten über den Strahlungsdruck als Kräfte erster Art kurz von einem einheitlichen Standpunkte (Größe des durch Einstrahlung bewegten Körpers im Vergleich zur mittleren molekularen Weglänge des diesen umgebenden Gases) aus zu betrachten, ein Gesichtspunkt, der bisher unerörtert blieb, um uns zu vergegenwärtigen, was zur Scheidung der beiden obigen Kraftwirkungen bei den Versuchen Lebedews und Nichols u. Hulls beitragen könnte.

Lebedew hat eine alleinige Wirkung der Lichtkräfte (Kräfte erster Art) durch hohes bis 0,0001 mm Hg getriebenes Vakuum, dem eine mittlere Weglänge der Gasmolekeln von ca. 70 cm entspräche, zu erreichen gesucht. Die Flügel einer Torsionswage, die er mit konzentriertem Lichte bestrahlte, hatten einen Durchmesser von 0,5 cm, eine Dicke von 10^{-1} bis 10^{-2} cm.[1])

Die Dimension des Körpers, den er durch Strahlung in Bewegung setzte, war demnach klein gegen die mittlere Weglänge der Molekeln des Gases, in welchem diese auf der Drehwage in Bewegung gesetzt werden sollten.

Lebedew kam zu dem Schlusse, daß die auf Metallflügel einwirkenden Kräfte zweiter Art im Sinne unserer Definition innerhalb seiner Beobachtungsfehler gleich Null zu setzen seien.[1])

Bei den Versuchen von Nichols und Hull dagegen hatten die Flügel einen Durchmesser von 1,28 cm, eine Dicke von $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ cm und ein Gewicht von 0,51 mg. Die Oberfläche der Flügel war versilbert, um ein möglichst hohes Reflexionsvermögen zu erreichen. Durch die geringe Absorption der Wärme wird ein Ansteigen der Temperatur auf der Flügeloberfläche vermieden.

Um unter den möglichen Kraftwirkungen, die bei der Aufhängung von solch großen Flügeln und ihrer einseitigen

1) Solche Kräfte waren der Temperaturdifferenz zwischen belichteter und unbelichteter Seite des Flügels proportional oder für zwei Flügel von gleichem Materiale und Oberfläche der Dicke der Flügel proportional. Eine Korrektur schien ihm nur bei platinierten (geschwärzten) Flügeln nötig. Bei Metallflügeln war die Radiometerwirkung gegen alle Erwartung verschwindend klein und gar nicht zu berücksichtigen.

Bestrahlung im gaserfüllten Raume in Betracht kommen, die Wirkung des „Strahlungsdruckes", also die Kraftwirkung erster Art, abschätzen zu können, mußten die Autoren den nachfolgenden Umständen Rechnung tragen:

1. Da es unmöglich ist, ein solches Scheibchen absolut vertikal aufzuhängen, könnten aufsteigende Luftströmungen je nach der Stellung des Scheibchens eine saugende oder abstoßende Wirkung ausüben.

2. Es könnte die einseitige Erwärmung der Flügel eine sogenannte Radiometerwirkung zur Folge haben.

Die Autoren arbeiteten bei verschiedenen Gasdrucken und kamen zu dem Schlusse, daß bei 16 mm Hg Druck die Einwirkung des die Flügel umgebenden Gases ein Minimum sei.

Die Versuchsverhältnisse liegen hier aber anders als bei den Lebedewschen Versuchen, denn hier sind die Dimensionen der Flügel sehr groß gegen die mittlere Weglänge der Gasmolekeln, welche bei diesem Drucke noch $5 \cdot 10^{-4}$ cm beträgt.

Nichols und Hull schlossen ferner, daß der Strahlungsdruck (Kräfte erster Art) seinen vollen Wert sofort erreichen müsse, wogegen Kräfte zweiter Art (Einflüsse des umgebenden Gases) zuerst unmerklich klein sein müßten und sodann mit der Dauer der Bestrahlung anwachsen.

Sie suchten daher die konstante Kraftwirkung (Kraft erster Art) von diesen Kräften zweiter Art, die mit der Zeit ihre Intensität wechseln, zu trennen; nach ihren Ergebnissen wären die Kraftwirkungen zweiter Art bei 16 mm Hg ein Minimum.

Gegen alle diese Versuche scheint nun in der Messung von Kräften an Kugeln im Gase schon darin ein Fortschritt gelegen, daß die Kugel derjenige Körper ist, dessen Beweglichkeit im Gase von bestimmtem Drucke genau bekannt ist. Zudem fallen alle aus der Aufhängung resultierende und nur schwierig zu berücksichtigende Kräfte mit einem Schlage weg. Denn eventuelle durch Erwärmung der Kugel bewirkte nach aufwärts treibende Kräfte sind, wie G. Jäger berechnet hat, bei diesen Probekügelchen unmerkbar klein.[1]) Auch können

1) G. Jäger, Wiener Akademieberichte **123.** p. 867. 1914. Vgl. ferner Fußnote dieser Abhandlung p. 122. Experimentell wurde diese Tatsache von D. Konstantinowsky (vgl. hier Fußnote p. 123) erwiesen.

Radiometerkräfte bei so kleinen Probekörpern keine Rolle mehr spielen, weil erstens eine Temperaturdifferenz zwischen belichteter und unbelichteter Seite füglich nicht mehr angenommen werden kann und zweitens weil die Kügelchen schon bei Atmosphärendruck von der Größenordnung der mittleren Weglänge der sie umgebenden Gasmolekeln sind; schon bei geringen Evakuationsgraden sind diese Probekörper wesentlich kleiner als die mittleren Weglängen des sie umgebenden Gases. Das Maxwellsche Grundexperiment ist in vollkommenster Form gelungen; denn das Kügelchen, an dem der Lichtdruck beobachtet wird, wird gleichsam durch die elektrostatischen Kräfte im Raume „aufgehängt".

Wir wollen den Druck des Gases stufenweise herabsetzen und dabei die durch die Wirkung der Strahlung hervorgerufene Geschwindigkeit der Kügelchen, v_L, messend verfolgen.

Es wäre wohl am besten, die an einem und demselben Kügelchen im Lichtfelde bei verschiedenen Drucken hervorgerufene Geschwindigkeit zu messen. Dieser Versuch ist jedoch zunächst schwer ausführbar, weil ein Kügelchen, das man bei einem Drucke der Messung unterzogen hat, durch die Veränderung des Druckes leicht aus dem Gesichtsfelde geführt wird. Es wurde aber bereits erwiesen, daß Probekörper des gleichen Materials und gleicher Resonanzfarbe gleiche Beweglichkeit haben. Man kann daher die Abhängigkeit der durch die Lichtwirkung hervorgerufenen Kräfte vom Gasdrucke des Mediums auch verfolgen, indem man die Geschwindigkeiten von vielen Partikeln gleichen optischen Verhaltens bei gleicher Intensität der wirksamen Strahlung und verschiedenen Gasdrucken bestimmt.

Zu diesen Versuchen wählte ich als Repräsentanten der lichtpositiven Probekörper *Silberkugeln* in Stickstoff von der Größenordnung Radius $a = 10^{-5}$ cm.

Als Repräsentanten von lichtnegativen Probekörpern sollen *Schwefelkügelchen*[1]) in Argon verwendet werden, welche ich

1) Solche Schwefelpartikel habe ich auf einem Objektträger niedergeschlagen und mit Apertur 0,95 mikrophotographiert. Die photographischen Reproduktionen 2 u. 3 Taf. II beweisen die exakte Kugelgestalt. Läßt man solche kugelförmige Niederschläge auf der Glasplatte unberührt, dann springen erst nach 10—12 Stunden die aus Photographien 4 u. 5 Taf. III ersichtlichen Schwefelkristalle ein, die sich aus den Kugeln der Umgebung aufbauen. Diese Kristalle sind gleichzeitig das beste Test-

durch Verdampfen von Schwefel in einem kleinen Siederohr in reinstem trockenstem Argongase herstellte. Dabei wurden hierzu nur lichtorange bzw. weiße Kügelchen mit Radius $2 \cdot 10^{-5}$ cm verwendet, welche von den Strahlungskräften stark affiziert werden.

In Fig. 11 sind die Mittelwerte der Zeiten, welche die Probekörper zur Passage über dieselbe Strecke $11{,}4 \cdot 10^{-3}$ cm

objekt für die Kugelform der übrigen Partikel; man beachte die scharfen Spitzen und Kanten dieser kleinen Kristalle. Auch bei Selen ist die exakte Kugelform der Probekörper mit Apertur 1,3 bei Einbettung der auf Glas niedergelagenen Probekörper nachweisbar. Die Kugeln selbst zeigen bis zu den Wellenlängen des Lichtes herunter Karminfarbe (Radde Farbenskala Karmin *f g h*). Die kleinen Kügelchen zeigen im Dunkelfelde die bekannten Resonanzfarben.

Um den einheitlichen Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit der Schwefelkügelchen und der Farbe des von denselben im Dunkelfelde abgebeugten Lichtes zu erforschen, habe ich und G. Laski die Fallgeschwindigkeit vieler farbiger Schwefelkügelchen in reinstem trockensten Argongase im Dunkelfelde gemessen. Seither hat I. Parankiewicz (Physik. Zeitschr. 18. p. 567. 1917) sich der Aufgabe unterzogen, den Zusammenhang von Farbe und Fallgeschwindigkeit der Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln in einer eigenen Spezialuntersuchung theoretisch und experimentell festzustellen, welche zu Resultaten führte, die mit meinen ursprünglichen in nachfolgender Tabelle wiedergegebenen übereinstimmen.

Schwefelkugeln in Argongas.
Fallstrecke $11{,}4 \cdot 10^{-3}$ cm.

Farbe des von den Kügelchen abgebeugten Lichtes	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	Radius $\cdot 10^5$ cm berechnet nach Stokes-Cunningham
hellglänzend; Eigenfarbe des Schwefels	3,39	3,8
weiß	1,95	2,8
weiß; Stich ins Orange	1,32	2,2
tiefgelb	0,70	1,5
gelbgrün	0,56	1,3
grün	0,42	1,1
blau	0,32	0,9

Es folgt also, daß sich der abnehmenden Fallgeschwindigkeit der Schwefelkugeln die Farbe des von ihnen abgebeugten Lichtes in eindeutiger Reihe von längeren zu kürzeren Wellen zuordnet, so daß Schwefelkügelchen gleicher Farbe gleiche Beweglichkeit zukommt. Naturgemäß gestatten nur kleine Kugeln derartige Aussagen, weil alle größeren Schwefelkugeln die Farbe des Schwefels zeigen.

benötigten, als Funktion des Gasdruckes aufgetragen; der Verlauf zeigt, daß bei abnehmendem Gasdrucke die Passagezeiten sowohl der lichtpositiven (Silber) wie lichtnegativen (Schwefel) Probekörper stark abnehmen; man beachte, daß beide Kurven zum Koordinatenursprung gerichtet sind und daher darauf hinweisen, daß *solch kleine Probekörper bei sehr kleinen Drucken von der Strahlung mit sehr großer Geschwindigkeit in oder gegen die Richtung der Strahlung geführt werden.*

Passagezeiten in Sek. über die Strecke $11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm als Funktion des Gasdruckes.

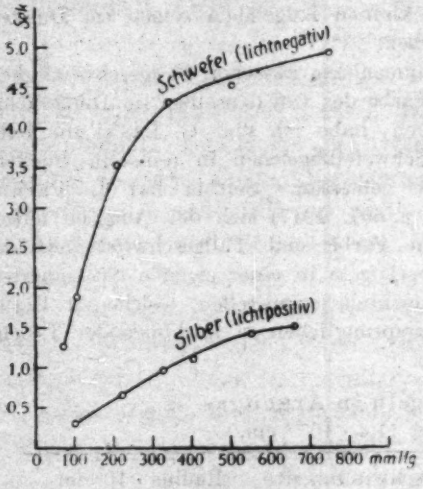


Fig. 11.

Nunmehr können die Beweglichkeiten der Kügelchen für diese Drucke und infolgedessen auf Grund der Gleichung (1), p. 98, auch die Kräfte bestimmt werden, welche bei normalem und bei vermindertem Drucke von der Strahlung auf die Kügelchen übertragen werden.

Die nachfolgende Tabelle enthält für solche Silberpartikel die mittleren Geschwindigkeiten v_L im Lichtstrahle, die Beweglichkeit dieser Kügelchen für Stokes-Cunningham $f = 0$, sowie die so auf Grund von

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B}$$

für verschiedene Drucke berechneten Kräfte in Kolonne 4.

Die auf Silberkugeln der Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$ cm ausgeübten Kräfte $\mathfrak{P}_L$ im Lichtdrucke sind durchaus von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-10}$ Dyne.

Die Konstanz dieser Kräfte bei Verminderung des Gasdruckes ist überraschend,

Nur die letzte Beobachtung bei 100 mm Hg-Druck weicht um 9 Proz. ab. Aber auch dieses Ergebnis liegt ganz im Sinne unserer Ausführungen; denn bei 100 mm Quecksilberdruck ist, im Bilde der kinetischen Theorie gesprochen, die

Tabelle.

Die Abhängigkeit der von der Strahlung auf Silberkugeln ausgeübten Kraft vom Drucke des Gases. ($T = 294°$; $a = 8 . 10^{-4}$ cm).

		Stokes-Cunningham $f = 0$			Knudsen-Weber		
Druck in mm Hg	Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}_L \cdot 10^3$ im Lichtstrahle	Beweglichkeit $B_{f=0} \cdot 10^{-9}$	$\mathfrak{P}_L \cdot 10^{10}$ Dyne	Abweichungen vom Mittel	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-9}$	$\mathfrak{P}_L \cdot 10^{10}$ Dyne	Abweichungen vom Mittel
760	7,9	0,073	1,08	+2%	0,072	1,09	+14%
550	8,4	0,089	0,94	−5,2	0,090	0,95	− 1
400	10,4	0,108	0,96	−5,6	0,111	0,94	− 2
320	12,1	0,126	0,96	−5,8	0,134	0,90	− 6
220	17,6	0,166	1,06	+4,4	0,184	0,96	+ 0,1
100	35,8	0,321	1,11	+9,8	0,392	0,91	− 5,9

mittlere Weglänge $7{,}7 . 10^{-5}$ cm schon *erheblich größer* als die Dimension des bewegten Kügelchens. Es muß in diesem Falle statt der nach Stokes-Cunningham mit $f = 0$ definierten Beweglichkeit die in diesen Annalen **55**, p. 10, Formel (5), angeführte Definition der Beweglichkeit eintreten, wie sie von Knudsen-Weber auf Grund rein mechanischer Versuche festgestellt wurden.

Tatsächlich ist nach dieser Definition der Beweglichkeit die Konstanz der Kräfte $\mathfrak{P}_L$ auch für niedere Drucke genau erfüllt, wie die Werte in der Tabelle p. 109 in der vorletzten Kolonne zeigen.[1])

Zu ganz *denselben Ergebnissen* führte die Erfahrung an den *lichtnegativen* Schwefelkügelchen vom mittleren Radius $2 . 10^{-5}$ cm in reinstem Argongase; die diesbezüglichen Resultate sind in nachfolgender Tabelle angeordnet, in welcher dem jeweiligen Drucke der Kolonne 1 die gemessene lichtnegative Geschwindigkeit in Kolonne 2 und die nach Stokes-Cunningham definierte Beweglichkeit in Kolonne 3 zugeordnet ist.

Auch hier folgt die Konstanz der photophoretischen Kräfte $\mathfrak{P} = \mathfrak{v}/B$ in geradezu erstaunlicher Weise. Die Kraft fällt an Schwefelkugeln vom Radius $2 . 10^{-5}$ cm in die Größenordnung $1{,}3 . 10^{-10}$ Dyne. Die vorangeführten Messungen waren die ersten diesbezüglich unternommenen.

1) Hier weicht nur der erste Wert bei normalem Drucke ab. Dies ist wieder verständlich, weil bei diesem Drucke die Voraussetzungen der Knudsen-Weberschen Beweglichkeitsdefinition (mittlere Weglänge groß gegen den Radius der Partikel) noch nicht erfüllt sind.

Tabelle

über Abhängigkeit der lichtnegativen photophoretischen Kraft der Schwefelkugeln vom Gasdrucke.

Druck in mm Hg	Geschwindigkeiten $v_L \cdot 10^3$ cm im Lichtstrahle	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-9}$ nach Stokes-Cunningham	$\mathfrak{P}_L \cdot 10^{10}$ Dyne	Abweichung vom Mittel in %
743	2,39	0,0169	1,41	+ 9,4
500	2,62	0,0194	1,35	+ 4,7
388	2,72	0,0230	1,18	− 8,5
203	3,86	0,0304	1,10	−14,7
103	6,27	0,0483	1,30	+ 0,8
68	9,37	0,0679	1,38	+ 7,0

Neuerdings hat I. Parankiewicz[1]) die Abhängigkeit der verschiedenfarbigen Schwefelkügelchen erneut in einer Spezialstudie bestimmt.

Ich gebe nach folgender Tabelle die Übersicht dieser Messungen an orange und blauen Kugeln, aus der die Konstanz der Kräfte $\mathfrak{P}_L$ erhellt.

Tabelle

über lichtnegative photophoretische Kraft an Schwefelkugeln bei verschiedenen Drucken.

Druck in mm Hg	Orange Partikel (Radius = $19 \cdot 10^{-6}$ cm)		
	$v_L \cdot 10^3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$B \cdot 10^{-7}$	$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B} \cdot 10^{10}$ Dyne
760	1,70	1,77	0,96
496	1,97	2,10	0,94
354	2,23	2,40	0,93
143	3,93	4,20	0,94
55	8,08	8,90	0,91
	Blaue Partikel (Radius = $9 \cdot 10^{-6}$ cm)		
760	0,60	4,79	0,13
496	0,80	6,48	0,12
354	0,98	7,98	0,12
143	1,57	13,27	0,12
55	4,09	34,25	0,12

1) Die diesbezügliche ausführliche Abhandlung wird in den Sitzungsb. d. Wiener Akad. d. Wissensch. und in diesen Annalen erscheinen. Vgl. meinen Vortrag „Zur Physik des millionstel Zentimeters". Physik. Zeitschr. 18. p. 352—368. 1917.

Es ergibt sich also daraus das wichtige und für unsere Schlüsse bedeutsame Resultat, daß sowohl die lichtpositiven wie die lichtnegativen photophoretischen Kräfte $\mathfrak{P}$ *vom Drucke des das Kügelchen umgebenden Gases nicht abhängen* und bloß durch die Intensität der Einstrahlung und die physikalische Beschaffenheit des Kügelchens bestimmt werden.

Wir haben es in diesem Falle mit Kräften erster Art im Sinne unserer einleitenden Auseinandersetzungen *zu tun.*[1])

Es fragt sich nun, inwieweit die Erklärung der beobachteten Tatsachen aus dem Rahmen der heute formulierten Theorien geschöpft werden kann. Die lichtpositiven Bewegungen könnten ihre Erklärung wohl aus den herrschenden Theorien finden. Sowohl Emissionstheorien wie Undulationstheorien der Strahlung lassen solche lichtpositive Bewegungen erwarten. Natürlich folgt sie auch aus den Maxwell-Hertzschen Feldgleichungen sowie aus deren Erweiterungen im Sinne der Elektronentheorie von A. H. Lorentz.

Ganz *anders* ist es mit der aufgefundenen und in den Versuchen I—X und sodann in den §§ 3 und 6 besprochenen *lichtnegativen* Bewegung. Sie ist zunächst überraschend, stellt eine *neuartige* Erscheinung dar, die aber durch einfache Beobachtungen stets wieder reproduziert werden kann. Da sie bisher unbekannt war, kann sie in den Ansätzen der bisherigen Theorien auch noch nicht enthalten sein.

§ 7. Ist die lichtpositive Bewegung eine Wirkung des Maxwellschen „Strahlungsdruckes"?

Wir gehen zur Erörterung der lichtpositiven Kräfte über. Nach den Hypothesen, welche Bartoli und Boltzmann einführten, um die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes zu erhalten sowie nach der Maxwellschen Theorie, übt ein auf

1) Sehr interessant scheint mir die Tatsache, daß bei lichtnegativen Selenkügelchen der lichtnegative Effekt zeitlich vollkommen konstant bleibt, dagegen bei gewissen lichtpositiven Selenkügelchen der lichtpositive Effekt in durch Messung verfolgbarer Weise abnimmt. Es dürfte dies mit einer auch von anderen Seiten her bekannten Veränderungen der bezüglichen Selenmodifikation (Übergang in die stabilere Modifikation, Änderung der Eigenschaften des Selens durch Licht) zusammenhängen. (Vgl. darüber die demnächst erscheinende Spezialuntersuchung über den lichtpositiven und lichtnegativen Effekt von Schwefel und Selen von J. Parankiewicz.)

eine ebene Körperfläche auffallendes Bündel paralleler Strahlen einen Druck in der Richtung der Fortpflanzung der Strahlen aus. Die Theorie idealisiert die Beschaffenheit der Körperoberfläche und unterscheidet zunächst die absolut schwarze, die gesamte Strahlung absorbierende und die ideal spiegelnde, die gesamte Strahlung reflektierende Oberfläche des Körpers.

Auf einen ebenen kreisförmigen Teil der Oberfläche eines schwarzen Körpers vom Radius a wird ein Druck

$$\mathfrak{P}_{\text{schwarz}} = \pi a^2 \frac{S}{c} = \pi a^2 w$$

ausgeübt. Hierin bedeuten S die pro Sekunde einfallende und gänzlich absorbierte Energie, c die Lichtgeschwindigkeit und demgemäß w die Energiedichte der Strahlung.

Auf eine die Strahlung ideal reflektierende Fläche soll ein doppelt so großer Druck ausgeübt werden

$$\mathfrak{P}_{\text{reflekt.}} = 2\pi a^2 w.$$

Je nach dem Reflexionsvermögen des Körpers liege der Druck zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Betrachten wir zunächst anstatt ebener Körperflächen Kugeln, deren Radius so groß gegen die Wellenlänge der auffallenden Strahlung sei, daß die Beugung der Wellen vollkommen zu vernachlässigen ist, dann erleidet die absolut schwarze Kugel vom Radius a im Sinne der Fortpflanzung der einfallenden Strahlung einen Druck von der Größe

$$\mathfrak{P}_{\text{schwarz}} = \pi a^2 w.$$

Auch eine absolut reflektierende Kugel erleidet *nur denselben* Druck

$$\mathfrak{P}_{\text{reflekt.}} = \pi a^2 w.$$

Denn wohl wird in diesem Falle an der Stelle, wo die reflektierende Kugel von der Strahlung zuerst getroffen wird, ein doppelt so starker Druck ausgeübt als auf eine vollkommen schwarze Kugel; nach den Seiten hin nimmt aber dieser Druck viel rascher ab, weil bei flachen Inzidenzen die Druckwirkung der reflektierten Welle die der einfallenden zum Teil wieder aufhebt, wie Schwarzschild schon auseinandersetzte.

Diese Kräfte $\mathfrak{P}$ sind identisch mit dem Maxwellschen „Lichtdruck", und man kann den Ansatz über die Größe des auf große Kugeln ausgeübten Lichtdruckes, wenn unter W der Mittelwert der Energie, die in der Längeneinheit des die Kugel umschließenden Kreiszylinders enthalten ist, verstanden wird, gemäß der Gleichung

$$V = \frac{\mathfrak{P}_L}{\pi a^2 w} = \frac{\mathfrak{P}_L}{W} = 1 \tag{4}$$

auch folgendermaßen aussprechen: Bei großen Kugeln ist das Verhältnis V des Lichtdruckes zur auf die Kugel auffallenden Energie W gleich Eins.

Wenn aber die Kugeln in ihren Dimensionen an die Lichtwellen heranreichen, dann spielt in diesem Probleme die Beugung eine entscheidende Rolle.

Über diesen Gegenstand schrieb Schwarzschild eine mathematische Studie „Über den Druck des Lichtes auf kleine (die Strahlung absolut reflektierende) Kugeln", welche Debye später auf Kugeln beliebigen Materials erweiterte, und bemerkte einleitend: „Irgendwo in der Welt muß es ja vorkommen, daß ein kleines Teilchen im leeren Raume dem Drucke des Lichtes ausgesetzt ist, und daher ist dem Resultate der Rechnung in jedem Falle die physikalische Anwendbarkeit gewiß."

Für vollkommen reflektierende Kugeln hat er dortselbst das Verhalten folgendermaßen gekennzeichnet:

„Das Verhältnis V des Lichtdruckes $\mathfrak{P}_L$ zur einfallenden Energiemenge $W = \pi a^2 w$ steigt von dem für große Kugeln gültigen und auch von Svante Arrhenius benutzten Werte 1 zunächst langsam an, wenn man den Kugelradius verkleinert. Ist der Kugelhalbmesser etwa auf ein Drittel der Wellenlänge herabgesunken, dann erfolgt ein merkwürdiges rapides Anwachsen, welches bei Kugeln von ca. $^1/_6$ Wellenlänge Halbmesser zu einem Maximum bei 2,5 führt. Bei weiterer Verkleinerung des Kugelhalbmessers sinkt das Verhältnis V noch plötzlicher ab, als es vorher angestiegen ist. Für Kugelradien vom Zehntel der Wellenlänge ist es bereits wieder unter die Einheit zurückgegangen und nimmt alsbald wieder verschwindend kleine Werte an."

Aus dieser Schwarzschildschen Kurve folgt etwa bei der mittleren Wellenlänge $7 \cdot 10^{-5}$ cm für das Verhältnis

$$V = \frac{\mathfrak{P}_L}{W}$$

als Funktion des Kugelradius ein Maximum für Kugeln vom Radius um $10 \cdot 10^{-6}$ cm. In den Versuchen p. 101 wurde ohne jeden Hinblick auf diese Theorie das Vorhandensein eines Maximums der Geschwindigkeit der Silberkugeln bestimmter Größe im Lichtfelde beobachtet.

Auf Grund des Schwarzschildschen Maximums läßt sich also, wie vorausgesehen, eine erneuerte Größenbestimmung der Silberkugeln durchführen, ohne daß die einfallende Lichtenergie bestimmt zu werden braucht.

Wohl kommt Silber dem Grenzfalle der Theorie absoluten Reflexionsvermögens am nächsten. Um aber noch dem Umstande Rechnung zu tragen, daß Silberkugeln das Licht nicht *vollkommen* reflektieren, wollen wir die optischen Konstanten des Silbers (seinen komplexen Brechungsexponenten) zur Berücksichtigung bringen.

Das Problem des Lichtdruckes an kleinen Kugeln hat denselben historischen Entwicklungsgang genommen wie das Problem der Beugung des Lichtes an kleinen Kugeln selbst. Bei letzterem wurde zunächst das elastische Beugungsproblem[1]) behandelt (Clebsch, Rayleigh — Blau des Himmels). Sodann wurde es für die absolut reflektierende Kugel berechnet (J. J. Thomson)[2]) und angewendet (Ehrenhaft)[3]) und schließlich für Kugeln von beliebiger Materialeigenschaft, speziell auch für Metalle vom komplexen Brechungsexponenten N durchgeführt (Mie).[4])

Ganz ebenso fand Schwarzschilds Untersuchung des Lichtdruckes auf kleine absolut reflektierende Kugeln dieselbe Vervollkommnung durch P. Debyes[5]) Berechnung des Lichtdruckes auf Kugeln von beliebigem Material. Für eine metallische Kugel mit dem komplexen Brechungsexponenten N ist nach diesem das Verhältnis V des Lichtdruckes $\mathfrak{P}_L$ zur auffallenden Energie $W = \pi a^2 w$ gegeben durch

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{P}_L = \frac{\lambda^2}{\pi a^2} R \Bigg\{ & \sum_1^\infty (2n+1) \frac{\alpha_n^1 + \alpha_n^2}{2} - \sum_1^\infty \frac{2n+1}{n(n-1)} \bar{\alpha}_n^2 \alpha_n^2 \\ & - \sum_1^\infty \frac{n(n+2)}{n+1} \left(\bar{\alpha}_n^1 \alpha_{n+1}^1 + \bar{\alpha}_n^2 \alpha_{n+1}^2 \right) \Bigg\}, \end{aligned} \right.$$

1) A. Clebsch, Crelles Journal **61.** p. 195. 1863. — Lord Rayleigh, Phil. Mag. **41, 42.** 1871.

2) J. J. Thomson, Rec. res. p. 361.

3) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **112.** p. 232. 1903.

4) G. Mie, Ann. d. Phys. **25.** p. 377. 1908.

5) P. Debye, Ann. d. Phys. **30.** p. 57. 1909.

wobei auf der rechten Seite der Gleichung der reelle Teil des Klammerausdruckes zu nehmen ist. In diesem bedeuten a_n^1 bereits definierte Brüche.[1]) Ferner ist

$$(6) \qquad a_n^2 = \frac{N\psi_n(\varrho)\,\psi_n'(N\varrho) - \psi_n(\varrho)\,\psi_n(N\varrho)}{N\zeta_n(\varrho)\,\psi_n'(N\varrho) - \zeta_n'(\varrho)\,\psi_n(N\varrho)}$$

zu setzen. Im übrigen sind die Bedeutungen der Größen schon in diesen Annalen[1]) festgelegt worden.

Von Interesse ist zunächst bloß die Lage des Lichtdruckmaximums, d. h. die Kenntnis jener Radiengröße metallischer Silberkugeln, welche vom Lichtdruck am stärksten affiziert wird, wenn diese Kugeln von Licht der mittleren Wellenlänge $7 \cdot 10^{-5}$ cm bestrahlt werden.

Diese habe ich zunächst auf dem Wege näherungsweiser Berechnungen erschlossen, welche ergaben, daß das Maximum der Funktion $\mathfrak{P}_L/W$ für Strahlung der Wellenlänge 650 $\mu\mu$ bei Kugelradien $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm, für Strahlung von der Wellenlänge 750 $\mu\mu$ bei $10{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm zu liegen kommt. *Für die mittlere Wellenlänge 700 $\mu\mu$ ist das Maximum von V bei Radien $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm also,* wie zu erwarten, *nahezu bei derselben Kugelgröße gelegen wie für die ideal spiegelnde Kugel.*

Bei diesen Kugelgrößen wäre also auch die maximale Photophorese zu gewärtigen.

Im speziellen hat Gerda Laski nach Formel (5) den Zusammenhang der Größe $\mathfrak{P}/\pi a^2 w$ als Funktion des Kugelradius für Silberkugeln vom komplexen Brechungsexponenten N für die bei den Versuchen verwendete mittlere Wellenlänge berechnet. Aus diesen Rechnungen folgt, daß für die Strahlung der von mir verwendeten Wellenlänge die maximale Wirkung des Licht-

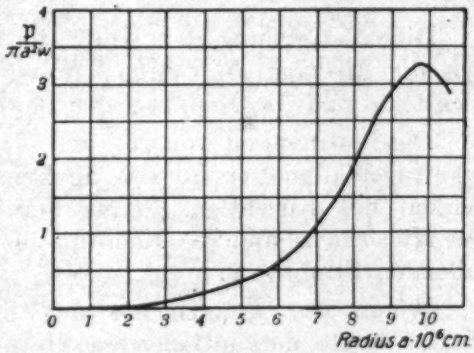


Fig. 12.

1) Der horizontale Strich bedeutet die konjugiert komplexe Größe. Vgl. F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**. p. 45. 1918.

druckes durch die Beugung des Lichtes an diesen Silberkugeln beim Kugelradius

$$a = 9{,}8 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}$$

erfolgen muß, wie Fig. 12 beweist.

§ 8. Die Energie des einfallenden Strahles. Über ein Bolometer.

Wir wollen von dem Resultate, daß nach der Theorie das Maximum von V bei Kugelradien

$$a = 9{,}8 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}$$

liegt, nicht eher zur Anwendung übergehen und diese Tatsache zu einer neuerlichen, schon mehrmals erwähnten Grundlage der Größenbestimmung der Probekörper machen, bis die Frage behandelt ist, ob die aus der Bewegungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_L$ im Lichtfelde nach

$$(1) \qquad (\mathfrak{P}_L)_{\text{gemessen}} = \frac{\mathfrak{v}_L}{B}$$

gemessene Kraft in die Größenordnung der auf Grund der Maxwellschen Gleichungen berechneten Kräfte

$$(7) \qquad (\mathfrak{P}_L)_{\text{berechnet}} = 3{,}3\,\pi\,a^2\,w$$

fällt.

Die Bestimmung der Kraft $\mathfrak{P}_L$ aus (1) erheischt lediglich *die Messung der Geschwindigkeit* $\mathfrak{v}_L$ des Kügelchens im Lichtfelde und die Kenntnis der Beweglichkeit desselben.

Die Bestimmung von $\mathfrak{P}_L$ aus (7) erfordert die Kenntnis des Kugelhalbmessers a, also im Prinzipe wieder der Beweglichkeit des Kügelchens, ferner der optischen Eigenschaften des Kügelchens und die Kenntnis der Energiedichte des auffallenden Strahles w.

Wenn also die Theorie den Zusammenhang zwischen Energiedichte der auffallenden Strahlen und der von diesen auf die Materie übertragenen ponderomotorischen Kräfte wiedergibt, dann ist damit eine empfindliche und einfache Methode angebahnt, um die Energiedichte der Strahlung selbst in bisher ungeahnt kleinen Bereichen ($a = 2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ cm) zu messen.

Dies ergibt sich unmittelbar aus der gleichzeitigen Gültig-

keit der beiden Gleichungen (1) und (7) (p. 116), zufolge welcher

$$w = \frac{1}{k B \pi a^2} \mathfrak{v}_L \tag{8}$$

wird; hierin ist k, im speziellen hier behandelten Falle, zufolge Fig. 12 bei Silberkugeln vom komplexen Brechungsexponenten N für das Maximum 3,3 zu setzen; für andere Materialien wäre k zufolge Gleichung (5), p. 114, unter Zugrundelegung der bezüglichen optischen Konstanten berechenbar.

Die Größe

$$C = \frac{1}{k B \pi a^2}$$

ist eine bloß von der physikalischen Beschaffenheit eines solchen Probekörpers abhängige und für jeden bestimmbare Konstante, die „Bolometerkonstante" des Kügelchens.

Die Kenntnis dieser Größe C ermöglicht, die Energiedichte der auffallenden Strahlen w nunmehr durch die Bewegungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_L$ der Partikel allein im Felde dieser auffallenden Strahlen zufolge

$$w = C \mathfrak{v}_L$$

zu messen.

Da es nun ohne weiteres gelingt, ein geeignetes Kügelchen im Sehfelde zu halten, ist damit eine Methode festgelegt, welche auf weite Bereiche in der Physik angewendet werden kann: so wird man z. B. diese Methode zu einer verhältnismäßig raschen quantitativen Festlegung der spektralen Energieverteilung irgend einer Lichtquelle verwenden können.

Hatte H. Rubens[1]) ein geladenes Metallteilchen im vertikalen elektrischen Kondensator als das empfindlichste *Elektrometer* bezeichnet, so wird man nicht fehlgehen, auf Grund der erörterten Methode der Energiemessung ein solches Kügelchen als empfindliches *Bolometer* zu bezeichnen.

§ 9. Messung der Energiedichte des Strahles.

Um die beiden Kräfte in den Gleichungen (1) und (7) (p. 116) auf Grund der Maxwellschen Theorie zu vergleichen, ist einerseits $\mathfrak{v}_L/B$, andererseits $3{,}3\,\pi a^2 w$ durch Messung festzulegen.

---

1) H. Rubens, Physik. Zeitschr. **13**. p. 1034. 1914.

Hierin sind alle Größen bis auf die von dem in Photographie 1 Taf. IV reproduzierten Strahle transportierte Energiedichte w bereits bekannt.

Die Bestimmung der Energiedichte w teilen wir in zwei Teile:

1. In die Messung der mittleren Energiedichte des kreisförmigen Strahlquerschnittes vom Radius $b = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm (vgl. Photographie 1 Taf. IV).

2. In die Festlegung des Gradienten der Energiedichte vom zentralen Teile, dem „Brennpunkte" nach dem Rande hin.

Die Feststellung des ersten Teiles, der absoluten Energiemessung der mittleren Energiedichte des Strahles, ist eine Aufgabe, die bereits in der mehrfach erwähnten Abhandlung von Lebedew ausgeführt wurde.[1]) Wir werden uns an dieses Verfahren anschließen, bemerken aber gleich, daß diese Messung an Sicherheit ihres Resultates mit den übrigen in dieser Schrift eingeschlagenen Methoden kaum in eine Reihe gestellt werden kann. Auch Lebedew[2]) scheint sich dieses Umstandes bewußt gewesen zu sein.

Dieses Verfahren besteht im Prinzipe in der Bestimmung der (mit bezug auf Verluste korrigierten) Temperaturerhöhung eines Körpers (Kupferwürfel und Thermometer bekannten Wasserwertes, in unserem Falle 1,29 g), welches dieser während der Bestrahlung unter möglichst vollkommener Absorption der auftretenden Strahlen pro Sekunde erfährt. Diese Temperaturerhöhung bestimmt sich für unsere Anordnung pro Minute zu 0,067 Grad.[3]) Die der pro Sekunde eingestrahlten

---

1) l. c.

2) Er schreibt in einer Fußnote: Für Energiemessungen haben sich Siemens „A"-Kohlen der ausstrahlenden Bogenlampe gut bewährt. Mit minderwertigen Kohlen sind Energiemessungen kaum ausführbar.

3) Ann. d. Phys. **6**. p. 433. 1901. Das von uns benutzte Kalorimeter bestand aus einem parallelepipedischen Kupferkörper (Kanten 9,1 × 9,0 × 27,0 mm), in dessen vertikaler Bohrung sich das Gefäß eines in 0,1 Grad geteilten Thermometers befand. Der kleine Zwischenraum zwischen Kupfer und Thermometer war mit Quecksilber ausgefüllt.

Der empirisch ermittelte Gesamtwasserwert dieses Systems betrug 1,29 g (der berechnete 1,23 g). Die den Strahl absorbierende Fläche war vollkommen berußt.

Die Messungen selbst wurden wie bei Lebedew auf zweierlei Art ausgeführt.

Wärmemenge äquivalente Ergzahl ergibt die Energie der Strahlung. (Fig. 13).

An die Stelle der Kammer (Kondensator) Fig. 1, p. 87, in der unsere Lichtdruckmessungen vorgenommen worden waren, trat das oberwähnte Kalorimetersystem; daneben war ein Vergleichsthermometer montiert. Das Kalorimeter wurde von dem vom Objektiv austretenden Strahle getroffen und der Temperaturanstieg des Kalorimeters sowie eines Vergleichsthermometers durch ca. 20—30 Minuten von Minute zu

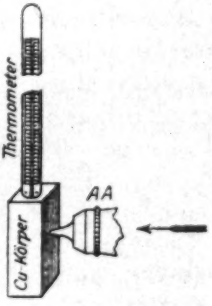


Fig. 13.

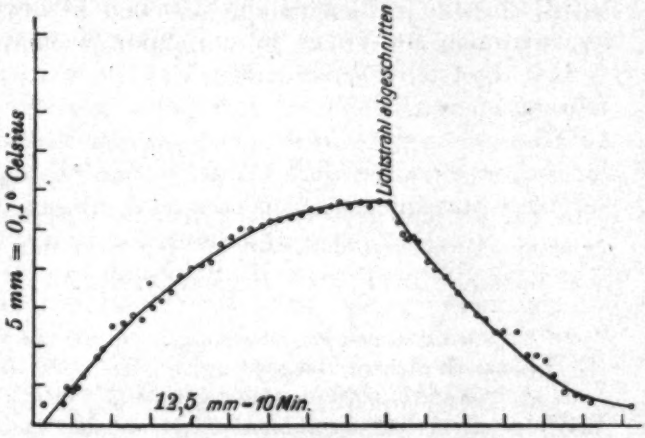


Fig. 14.

Minute durch ein Fernrohr abgelesen; sodann wurde die Bestrahlung unterbrochen und der Rückgang des Thermometers von Minute zu Minute registriert. Man trägt hierauf auf Koordinatenpapier die durch Einstrahlung hervorgerufene Temperatur sowohl während der Erwärmungs- als Abkühlungsperiode des Systems als Funktion der Zeit auf, wie dies z. B. Fig. 14 darstellt. Für bestimmte mittlere Temperaturen des Kalorimeters ist dann die Erwärmungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit durch die Tangenten gegeben. Die Schnittpunkte solcher Tangenten mit den zwei ihren Berührungspunkten zugehörigen Ordinaten ergeben jene Temperaturdifferenz, die in der zu den zwei Ordinaten gehörenden Zeitdifferenz erreicht würde, wenn die beiden bezüglichen Geschwindigkeiten konstant wären. Vgl. diesbezüglich Lebedew.

Die Summe dieser beiden gibt sodann die gesamte auf Verluste korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters. Als solche erhielt ich beispielsweise

$$0{,}00° + 0{,}13° = 0{,}13°,$$
$$0{,}03° + 0{,}08° = 0{,}11°,$$
$$0{,}05° + 0{,}06° = 0{,}11°$$

pro 2 Minuten, also im Mittel 0,12° pro 2 Minuten.

So folgt die pro Sekunde auffallende Gesamtenergie S (vgl. p. 112) zu

$$S = \frac{0{,}067 \cdot 1{,}29 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7}{60} = 6{,}07 \cdot 10^4 \frac{\text{Erg}}{\text{sec}} .$$

Aus dieser Gesamtenergie des Strahles findet man die mittlere Energiedichte $\bar{w}$ aus

$$\bar{w} = \frac{S}{\pi b^2 c} ,$$

worin c die Lichtgeschwindigkeit und $b = 5{,}3 \cdot 10^{-3}$ cm der der Photographie 1 Taf. IV entnommene Radius des Strahles in seiner engen Zone bedeutet.

So folgt

$$\bar{w} = 2{,}29 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3} ,$$

eine ca. 300mal größere Energiedichte als die der unkonzentrierten Sonnenstrahlen, welche sich über der Erdatmosphäre, wie bekannt, zu $7 \cdot 10^{-5}$ Erg/cm³ ergibt.[1])

Aus allen analogen Messungen ergab sich die auf Verluste korrigierte Temperaturerhöhung pro Minute zu

0,072°, 0,076°, 0,058°, 0,058°, 0,080°, 0,060°,

also eine mittlere Temperaturerhöhung von 0,067° pro Minute.

Die selbst bei konstanter Lichtbogenstromstärke ca. 10 Proz. betragenden Schwankungen sind vor allem auf die nie vollkommen gleichartige Einstrahlung durch den Kohlenlichtbogen zurückzuführen. Wesentlich einfacher und vor allem viel weniger zeitraubend erwies sich die zweite Methode zur Bestimmung der absoluten Energie des Strahles.

Das ganze Kalorimeter wurde in ein mit ca. $^3/_4$ Liter Wasser auf Zimmertemperatur gefülltes Messinggefäß der in Fig. 7 bei Lebedew, l. c. p. 445, skizzierten Form, also in einen Raum konstanter Temperatur gebracht. Das Kalorimeter im Innern des Gehäuses wurde mit einem Tropfen Äther befeuchtet und durch einen Luftstrom unter die Temperatur seiner Umgebung abgekühlt und hierauf sofort bestrahlt.

Die Temperatur des im Kupferwürfel befindlichen Thermometers wurde als Funktion der Zeit in einer Kurve festgelegt. Die an diese Kurve in jenem Punkte angelegte Tangente, in welchem die Temperatur des Bades und des Kalorimeters gleich werden, gibt die wahre Erwärmungsgeschwindigkeit des Kalorimeters. Solche Messungen ergeben Temperaturerhöhungen 0,06°, 0,06°, 0,08° pro Minute, also Werte, die mit den vorhergehenden ausreichend übereinstimmen.

1) Vgl. E. Riecke, Experimentalphysik. 5. Auflage. 2. Bd. p. 737. 1912. — Vergleichen wir ferner das Zitat aus Maxwells Lehrbuch hier Bd. 2. p. 402.

Nun gehen wir zum zweiten Teile der absoluten Energiemessung über und bestimmen das Gefälle der Energiedichte im Strahle.

Zu diesem Zwecke denken wir uns die kreisförmige Brennfläche des Strahles (Photographie 1 Taf. IV) in acht konzentrische Zonen geteilt, deren erste ein Kreis vom Radius $r_1 = 0{,}66 \cdot 10^{-3}$ cm, jeder folgende eine Kreisringzone von der Breite $r_2 - r_1 = 0{,}66 \cdot 10^{-3}$ cm usw. bis $r_8 - r_7 = 0{,}66 \cdot 10^{-3}$ cm ist. Innerhalb jeder dieser Zonen wollen wir die Strahlungsdichte als homogen betrachten. Nun ist die Energiedichte in den acht Zonen, also $w_1, w_2 \ldots w_8$, zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke verwenden wir die Silberkugel *selbst* als Bolometer; denn bei Kügelchen annähernd gleicher Größe und gleicher optischer Beschaffenheit ist nach den erörterten Grundsätzen die Energiedichte der Geschwindigkeit der Kügelchen im Lichtfelde proportional, also

$$w = C\,\mathfrak{v}$$

zu setzen.

Daher verhalten sich die Energiedichten in den acht Zonen wie die mittleren Geschwindigkeiten der gleichartigen Kügelchen im Lichtstrahle in diesen Zonen, also wie

$$w_1 : w_2 : w_3 \ldots w_8 = \mathfrak{v}_1 : \mathfrak{v}_2 : \ldots \mathfrak{v}_8 .$$

Bei vergleichenden Messungen mit Teilchen *gleicher* Beweglichkeit können an Stelle der Kräfte die diesen proportionalen Geschwindigkeiten treten. Nun bewegt sich ein Teilchen bei horizontal wirkendem Lichtstrahle auf einer Bahn,

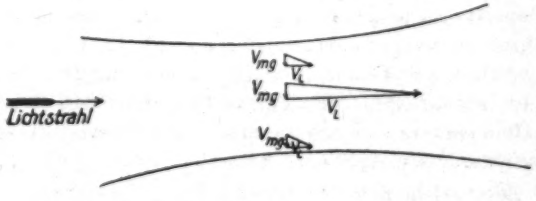


Fig. 15.

deren Richtung jeweils durch die Resultierende der zwei auf das Partikel angreifenden Kräfte, der vertikalen Schwerkraft und der horizontalen photophoretischen Kraft, festgelegt ist.

Nun lassen sich graphisch aus den Bahnen solcher Teilchen die zu gleichen Fallstrecken in den verschiedenen Zonen gehörenden v_L, welch letztere gegen den zentralen Teil des Strahles erheblich zunehmen, festlegen. (Fig. 15).

Eine solche Bestimmung ergab für die Verhältnisse der Geschwindigkeiten im Lichtstrahle in den acht Zonen

$$v_1 : v_2 : v_3 \ldots v_8 = 15{,}0 : 3{,}7 : 2{,}1 : 1{,}5 : 1{,}0 : 0{,}7 : 0{,}6 : 0{,}5;$$

eine andere beobachtete Reihe ergab für diese Zahlen wie:

$$14{,}8 : 2{,}0 : 2{,}0 : 1{,}7 : 1{,}1 : 0{,}9 : 0{,}7 : 0{,}4\,.$$

Aus diesen folgen, da die gesamte einstrahlende Energiedichte bekannt ist, die Werte der Energiedichteverteilung in den acht Zonen[1]), wie sie nachfolgende Tabelle enthält.

Tabelle.

Zone	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_6	w_7	w_8
Energiedichte $\cdot 10^3 \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3}$	279	52	39	30	19	15	11	9

1) Es muß

$$r_1^2 \pi w_1 + (r_2 - r_1)^2 \pi w_2 + \ldots = \bar{w} \pi b^2$$

sein. Da nunmehr die Energiedichte des Strahles bekannt ist, kann man auf eine interessante von G. Jäger (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **123.** p. 867. 1914) aufgeworfene Frage eingehen.

Von der Erwägung ausgehend, daß ein fester Körper, dessen Temperatur höher ist als jene der umgebenden Luft, die anliegenden Luftschichten durch Leitung erwärmt und ausdehnt, so daß eine aufsteigende Strömung entsteht, welche auf den Körper eine Kraft nach oben ausübt und so einen scheinbaren Gewichtsverlust desselben bewirkt, gelangt Jäger zur Berechnung des scheinbaren Gewichtsverlustes einer in der Luft suspensierten, bestrahlten Kugel.

Unter Zugrundelegung der Gleichung (6) der zitierten Abhandlung, an welcher wir noch die dortselbst nicht angebrachte Korrektur Stokes-Cunningham $f = 0$ einführen, erhalten wir für eine Silberkugel vom Radius $1 \cdot 10^{-5}$ cm, welche mit der mittleren Energiedichte $\bar{w}$ bestrahlt wird, für das Verhältnis des scheinbaren, durch aufströmende Luft hervorgerufenen Gewichtsverlustes zum Gewichte der Kugel einen Wert 0,009. Vgl. diese Abhandlung p. 25.

Man sieht die erhebliche Zunahme der Energiedichte gegen die Achse des Strahles, den Brennstrahl. In der innersten Zone beträgt die Energiedichte

$$w_1 = 279 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3},$$

also ist sie hier ca. 4000mal größer als die Energiedichte der unkonzentrierten Sonnenstrahlung über der Erdatmosphäre.

§ 10. Vergleich des aus der Geschwindigkeit im Lichtstrahle gemessenen Lichtdruckes mit dem theoretisch aus dem Strahlungsdruckmaximum gefolgerten, sowie Größenbestimmung der Kügelchen aus der lichtpositiven Photophorese.

Wir berechnen nunmehr die auf die Silberkügelchen von der Strahlung übertragenen ponderomotorischen Kräfte unter Zugrundelegung der im Lichtstrahle gemessenen Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_L$ (vgl. Tabelle p. 101) und der Beweglichkeit des Kügelchens, wie sie aus der Fallgeschwindigkeit bzw. aus dem optischen Bilde nach den erörterten Methoden sich ergibt auf Grund der Beziehung

$$\mathfrak{P}_L = \frac{\mathfrak{v}_L}{B}.$$

Zur leichteren Übersicht seien nochmals die nötigen Daten in einer Tabelle vereinigt; die Werte für die Kräfte sind in Kolonne 12 der Tabelle p. 124 angeführt.

Aus der Schwarzschild-Debyeschen Kurve war zu entnehmen (vgl. p. 115), daß das Verhältnis V des Licht-

---

Es folgt also auch theoretisch die Tatsache, daß selbst im intensiven Teile des Strahles solche durch hypothetische Temperaturdifferenz zwischen Kugel und Gas angenommene Strömungen *keinen* beobachtbaren Effekt bewirken können, wie dies auch experimentell auf einfache Weise gezeigt wurde (vgl. D. Konstantinowsky, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **123.** p. 1706. 1914).

Hinsichtlich der von uns dieser Berechnung zugrunde gelegten Energiedichte $\overline{w}$ sei noch bemerkt, daß für die Beobachtungsserien der Fall- bzw. Steigbewegung (Größen- bzw. Ladungsbestimmungen) kaum der 30.—50. Teil dieser Energiedichte zu nehmen ist, da solche Serien im diffusen Lichte ausgeführt werden (vgl. p. 99).

Wir kommen selbst unter Zugrundelegung der Energiedichte $\overline{w}$ mit der von G. Jäger gezogenen Folgerung, daß der von ihm gekennzeichnete Effekt viel zu klein ist, als daß man ihn berücksichtigen müßte, in Übereinstimmung.

Tabelle.

Nr. des Part.	Beobachtete Farbe	Mittlere Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3$ cm/sec.	Geschwindigkeit im Lichtstrahle $v_L \cdot 10^3$ cm/sec.	Radius $a \cdot 10^6$ cm			Beweglichkeit $B \cdot 10^{-9}$			Lichtdruck $\mathfrak{P} = \frac{v}{B} 10^{11}$ Dyne			$V = \frac{\mathfrak{P}}{\pi a^2 w_1}$			Ladungen		
				aus der Farbe	aus dem Widerstandsgesetz von Stokes-Cunningham		aus dem Widerstandsgesetz von Stokes-Cunningham		aus der Brownschen Bewegung	aus dem Widerstandsgesetz von Stokes-Cunningham		aus der Brownschen Bewegung	aus dem Widerstandsgesetz von Stokes-Cunningham		aus der Brownschen Bewegung	$e \cdot 10^{10}$ el. st. E. aus dem Gesetz von Stokes-Cunningham		$Ne \cdot 10^{-12}$ el. st. E. aus den Brownschen Bewegung
					$f = 0$	$f = 1$	$f = 0$	$f = 1$		$f = 0$	$f = 1$		$f = 0$	$f = 1$		$f = 0$	$f = 1$	
1	grüngelb	1,23	2,11	6	6,4	4,5		0,106	0,312		2,0	0,7		0,5	0,4				
22	gelb	1,47	4,67		7,3	5,2		0,088	0,241		5,3	1,9		1,1	0,8				
15	gelb	1,57	4,82	7 bis	7,6	5,5	13	0,083	0,219	0,015	5,8	2,2	32	1,2	0,8	2,0	+ 3,3	1,3	1083
14	gelb	1,69	11,24	9	8,0	5,8		0,077	0,199		14,7	5,8		2,6	1,9				
16	gelb	1,99	11,23		8,9	6,6	12	0,065	0,159	0,027	17,2	7,5	42	2,5	2,0	3,4	+ 6,8	2,8	986
17	gelb	2,32	18,15		9,9	7,5	15	0,056	0,130	0,016	32,3	14,0	118	3,3	2,9	5,7	− 1,1	0,5	247
19	gelb mit Stich ins Orange	2,33	11,68	9 bis	10,0	7,6	17	0,055	0,125	0,012	21,4	9,3	99	2,4	2,1	3,6	+ 1,1	0,5	236
18	gelb mit Stich ins Orange	2,39	12,55	10	10,0	7,6	13	0,055	0,125	0,027	23,0	10,0	46	2,6	2,0	3,3	−14,5	6,3	1749
21	orangegelb	3,32	7,33	10 bis	12,4	9,7		0,041	0,083		18,1	8,8		1,3	1,1				
4	orange	3,86	7,08	13	13,6	10,9		0,036	0,070		19,8	10,1		1,2	0,8				

druckes $\mathfrak{P}_L$ zur auf die Silberkugel auffallenden Energie $\pi a^2 w$ ein Maximum bei Kügelchen vom Radius

$$a = 9{,}8 \,.\, 10^{-6} \text{ cm}$$

haben muß.

Bildet man nun diese Werte unter Zugrundelegung der gemessenen Daten aus

$$V = \frac{\mathfrak{P}_L}{W} = \frac{v_L}{B} \cdot \frac{1}{\pi a^2 w_1},$$

indem rechter Hand alle gemessenen Größen (v_L die gemessene Geschwindigkeit im Lichtstrahl, a der Radius aus der Fallgeschwindigkeit oder aus der Farbe des gebeugten Lichtes, schließlich $w_1 = 279 \,.\, 10^{-3}$ Erg/cm^3, die Energiedichte in der Achse des Strahles) verwendet werden, so ist ersichtlich, daß diese Werte V in der nach zunehmender Fallgeschwindigkeit geordneten Partikelreihe ansteigen, bei den Kügelchen Nr. 16, 17, 19, 18 ein deutliches Maximum erreichen und dann bei größeren Kugeln wieder abfallen.

Dieses Maximum muß nun nach der Beugungstheorie der Strahlung seinen Höchstwert bei Kugeln vom Radius

$$a = 9{,}8 \,.\, 10^{-6} \text{ cm}$$

erreichen.

Damit gelangen wir zu dem für uns wichtigen Schluß, zur Größenbestimmung submikroskopischer Gebilde aus dem photophoretischen Maximum. Von den bisher durchgeführten Größenbestimmungen (nach Widerstandsgesetz Stokes-Cunningham $f = 0$ und Farbe des abgebeugten Lichtes aus Widerstandsgesetz $f = 1$, und schließlich aus der Brownschen Bewegung) ist *jene* erneuert gestützt, welche für das Kügelchen, bei dem das Verhältnis des Lichtdruckes zur auffallenden Energie ein Maximum erreicht (Partikel 17), den Radius $9{,}8 \,.\, 10^{-6}$ cm ergibt (vgl. Tabelle p. 124, Kolonne 15).

Das trifft zu bei den Resultaten, die auf Grund der *oberen* Grenze der Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetze *und* der beobachteten Farben übereinstimmend ermittelt wurden, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle

über Radienbestimmung des Kügelchens Nr. 17, Radius · 10^8 cm

aus der Farbe	aus dem Widerstandsgesetze		aus der Brownschen Bewegung ($N = 60 \cdot 10^{22}$)	aus dem Strahlungsdruckmaximum
	$f = 0$	$f = 1$		
9	9,9	7,5	15	9,8

Wir ersehen das wichtige Resultat, daß die Größenbestimmung nach der oberen Grenze des Stokes-Cunninghamschen Widerstandgesetzes ($f = 0$) mit der Größenbestimmung aus der Farbe und aus dem Strahlungsdruckmaximum übereinstimmen; die Brownsche Bewegung gibt unter Zugrundelegung obiger Loschmidtscher Zahl einen zu großen, die untere Grenze des Widerstandsgesetzes einen zu kleinen Radius.

Dieselben Verhältnisse finden sich bei allen übrigen Metallkügelchen vor, so daß dieses Kügelchen als typisches Beispiel zu betrachten ist.

Damit sind aber *drei* voneinander unabhängige Wege zur Größenbestimmung submikroskopischer Partikel gewiesen, der mechanische, dessen Verläßlichkeit schon durch rein mechanische Versuche nahegelegt war, der optische, und der strahlungstheoretische, welch letzterer neu betreten wurde. In ihren Grundlagen und in der Art ihrer experimentellen Erforschung voneinander unabhängig, stimmen sie überein und stützen einander deshalb wechselseitig.

Wir können nun auch zum Vergleich der Beziehung der auf die Silberkügelchen ausgeübten Strahlungskräfte übergehen, welche sich erstens aus

$$\mathfrak{P}_L = \frac{\mathfrak{v}_L}{B}$$

und zweitens für Silberkügelchen nahe dem Lichtdruckmaximum zu $\mathfrak{P}_L = 3{,}3\,\pi\,a^2\,w_1$ bestimmen lassen.

Bei Partikel Nr. 17 im Maximum der Photophorese ergibt sich ersterer Wert

$$\mathfrak{P}_L = \frac{\mathfrak{v}}{B} = 323 \cdot 10^{-13}\ \text{Dyne}.$$

Der Wert $3{,}3\,.\,\pi\,a^2\,w_1 = 278\,.\,10^{-12}$ Dyne.

Auch die übrigen Werte der Kurve stimmen der Größenordnung nach überein. Um in dieser Frage ein Urteil abgeben zu können, will ich die Bogenlampe durch eine konstante Strahlungsquelle ersetzen und monochromatische Strahlen verwenden.

Erst nach Ausführung derartiger Versuche sollen auch aus diesen Resultaten weitere Schlüsse gezogen werden, von welchen die hier durchgeführte Größenbestimmung der Kügelchen, sowie die Nachweise über die Art der lichtpositiven und lichtnegativen Kräfte, wie schon erörtert, unabhängig sind.

§ 11. Noch einiges über lichtnegative Kräfte.

Es erübrigt nunmehr, noch einige Bemerkungen über die lichtnegative Bewegung zu machen. Auch hier ist sofort ersichtlich, daß Kugeln bestimmter Größe selektiv beeinflußt werden. Auch bei Schwefel- und Selenkügelchen erreicht der lichtnegative Effekt bei Kügelchen bestimmter Größe ein Maximum.

Aus meinen Beobachtungen führe ich noch an, daß ich auch an sehr kleinen Schwefelkugeln deutliche lichtnegative Photophorese beobachten konnte. Ein blaues Kügelchen — sein Radius betrug ca. $8 . 10^{-6}$ cm — wanderte beispielsweise in 70,9 Sekunden die Strecke $3 . 11{,}4 . 10^{-3}$ cm zum Lichte, ein grünes Schwefelkügelchen die Strecke $3{,}5 . 11{,}4 . 10^{-3}$ cm in 29,9 Sekunden. Es waren dies Beobachtungen im reinsten trockensten Argongase bei normalem Drucke.

Die größeren Schwefelkügelchen, bei welchen man noch lichtnegative Photophorese messen konnte, hatten einen Durchmesser von der Größenordnung $1—2 . 10^{-4}$ cm. Bei diesen dürfte der Beugung keine ausschlaggebende Rolle mehr zukommen.

Es wäre daher die Frage zu entscheiden, ob die lichtnegative Bewegung auch noch an Probekörpern konstatiert werden kann, deren Dimensionen so hohe Vielfache der Wellenlänge des Lichtes betragen, daß die Beugung der Strahlen überhaupt keine Rolle mehr spielt.

Daraus ergibt sich die weitere Problemstellung, ob es nicht etwa große Flächen bestimmter chemischer Zusammensetzung gibt, die, vom Lichte bestrahlt, entweder gar nicht

affiziert oder angezogen, aber nicht abgestoßen werden, wie dies letzteres allein nach den Hypothesen von Bartoli und Boltzmann, welche sie zur Aufrechterhaltung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre in die Grundlagen der physikalischen Wissenschaft einführten, zu erwarten wäre.

Vorliegende Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Kraftwirkungen zwischen Materie und Strahlung viel komplizierterer und mannigfacherer Art sind als jene Druckwirkung des Lichtes, welche allein bisher vorausgesetzt wurde.

Hier habe ich versucht einen Weg anzubahnen, der zur Erforschung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie dienen könnte. —

Im Anhange gebe ich einen Auszug aus meinen Messungsprotokollen wieder, soweit diese vorgehenden Erörterungen zur Basis dienten und nicht anderwärts publiziert werden.

Anhang.

Ag in N Nr. 1.

Farbe: grüngelb
Ladung: negativ
Beleuchtungsoptik: Objektiv AA
Beobachtungsoptik: Objektiv AA, Okular 12 m Rastrum

$s_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm
$s_{\text{Fall}} = 11{,}80 \cdot 10^{-3}$ cm
$d = 0{,}392$ cm
$V = 122$ Volt

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 4,9* 5,4* 4,0* 5,3* 6,2* 8,3* 5,3* 3,9*.
Fallzeit: 9,55 Sek.
Steigzeiten: 0,76 Sek., 0,70 Sek.

Ag in N Nr. 4.

Farbe: orange
Ladung: negativ
$s_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm
$s_{\text{Fall}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm

$d = 3{,}92$ mm
$V = 126$ Volt

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,90*, 1,65*, 1,70*, 1,70*, 1,20*, 1,70*, 1,30*, 1,50*, 1,80*.
Fallzeiten: 3,75 3,40 3,30 1,80 Sek.
Steigzeiten: 1,40 1,55 1,80 Sek.

Ag in N Nr. 14.

Farbe: gelb $d = 0{,}392$ cm
Ladung: negativ $V = 23$ Volt
$\varepsilon_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$\varepsilon_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 0,9*, 1,2*.

Fallzeiten.

5,3	6,2	6,3	9,2

Steigzeiten.

1,9	2,4

Ag in N Nr. 15.

Farbe: gelb $d = 0{,}392$ cm
Ladung: positiv $V = 23$ Volt
$\varepsilon_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$\varepsilon_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,95* 2,95*.

Fallzeiten.

5,90	8,80	8,65	7,40	7,50
4,50	4,80	7,40	11,80	6,85
5,90	5,70	4,30	7,10	8,30
11,35				

Steigzeiten.

4,20	2,70	3,10	2,45	3,15
2,80	8,55[1])	3,35	3,30	

Ag in N Nr. 16.

Farbe: gelb $d = 0{,}392$ cm
Ladung: positiv $V = 16{,}8$ Volt
$\varepsilon_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$\varepsilon_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl links: 1,4, 1,85, 0,63
„ rechts: 1,10, 1,05*, 1,20.

Fallzeiten.

5,20	7,90	4,00	4,00	8,05
3,20	7,17	4,00	6,35	7,40
7,45	4,20	4,00	5,90	8,00
5,00	4,30	6,60	6,40	5,85

Steigzeiten.

3,20	2,75	1,95	2,10	2,65
2,60	2,00	1,80	3,50	2,75
3,00	3,40	1,90	2,80	2,90

1) Über drei Fallstrecken.

Ag in N Nr. 17.

Farbe: gelb — $d = 0{,}392$ cm
Ladung: negativ — $V = 117$ Volt
$\varepsilon_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$\varepsilon_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,70 1,17 0,66* 0,62* 0,67*.

Fallzeiten.

4,55	5,70	7,74	4,09	5,45
5,40	7,08	4,08	4,31	4,60
5,57	4,62	5,09	3,90	3,89
3,46	3,39	4,32	7,23	4,15
4,91	5,80	5,77	4,64	5,00
4,02	4,68	4,17		

Steigzeiten.

2,73	2,16	2,53	2,30	2,68
2,90	3,00	2,62	2,32	3,21
2,73	2,54	2,63	3,05	4,31
2,66	1,98	2,95	2,80	3,68
4,28	2,97	2,73	3,75	3,07
2,92	2,97			

Ag in N Nr. 18.

Farbe: orange — $d = 0{,}392$ cm
Ladung: negativ — $V = 18$ Volt
$\varepsilon_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}80 \cdot 10^{-3}$ cm
$\varepsilon_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 0,83* 1,00* 1,00*.

Fallzeiten.

7,06	3,99	3,22	4,65
3,70	5,00	4,04	4,05
3,06	5,73	6,46	6,44

Steigzeiten.

1,07	1,26	1,30	1,33
1,14	1,04	1,10	1,40
1,00			

Ag in N Nr. 19.

Farbe: gelb — $d = 0{,}392$ cm
Ladung: positiv — $V = 77$ Volt
$\varepsilon_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$\varepsilon_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl links: 0,62, 1,33, 0,85
„ rechts: 1,18*, 0,85*, 1,00*

Fallzeiten.

4,26	7,05	5,85	5,00	3,50
5,15	4,91	7,00	4,77	4,65
4,56	3,94	3,36	5,71	4,65
4,50	4,61			

Steigzeiten.

5,90	6,83	5,95	3,77	6,96
11,62	4,93	7,83	6,10	6,10
5,95	7,75	6,60	5,10	

Ag in N Nr. 21.

Farbe: orangegelb $d = 0{,}375$ cm
Ladung: positiv $V = 35{,}6$ Volt
$s_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$s_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,90* 2,02* 1,59* 2,14* 0,77* 1,22*.

Fallzeiten.

2,06 3,94 4,35

Steigzeiten.

0,79 0,87

Ag in N Nr. 22.

Farbe: gelb $d = 0{,}375$ cm
Ladung: positiv $V = 34{,}5$ Volt
$s_{\text{Lichtdr.}} = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm
$s_{\text{Fall}} = 11{,}44 \cdot 10^{-3}$ cm

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,79* 3,27*.

Fallzeiten.

8,45 8,35 8,92 5,37

Steigzeiten.

7,40

Lichtpositive photophoretische Passagezeiten der Silberkügelchen bei verschiedenen Stickstoffgasdrucken.
(Passagezeiten auf eine im Lichtstrahle zurückgelegte Strecke von $s = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm reduziert.)

Normaler Druck 760 mm Hg.

Passagezeit in Sek.:					
		2,20	1,60	0,50	3,35
		0,80	1,70	1,20	1,30
		1,25	1,50	0,90	1,50

550 mm Hg.

0,6	2,0	1,2	0,8	0,8	3,9
1,8	2,0	1,5	0,8	1,9	1,0
1,0	1,2	1,8	2,8	0,4	1,5
0,6	1,5				

400 mm Hg.

2,80	0,40	2,40	0,30	1,40	0,80
1,10	1,00	1,00	0,80	0,40	

320 mm Hg.

0,40	0,60	0,80	0,60	2,80	0,40
1,20	0,80	0,40	0,80	0,40	2,40
1,40	1,00	0,80			

220 mm Hg.

0,20	0,40	0,50	1,00	0,50	1,30
0,80	0,70	0,90	0,50	1,00	0,50
0,40					

100 mm Hg.

0,20	0,20	0,50	0,50	0,70	0,40
0,30	0,30	0,20	0,20	0,30	0,10
0,30	0,30	0,40	0,40		

Lichtnegative photophoretische Passagezeiten der Schwefelkügelchen bei verschiedenen Argongasdrucken.

(Passagezeit in Sekunden auf eine gegen das Licht zurückgelegte Strecke von $s = 11{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm reduziert.)

743 mm Hg.

9,80,	7,60,	6,70,	6,60,	6,80,	6,60,	5,90,	5,30,	6,00,	4,70,
4,88,	5,40,	5,50,	3,04,	4,50,	4,18,	3,83,	5,12,	3,45,	4,70,
2,80,	3,30,	4,02,	3,10,	3,70,	6,08,	3,30,	5,10,	4,58,	4,42,
6,32,	4,93,	6,70,	4,30.						

500 mm Hg.

5,70,	3,66,	4,90,	6,60,	4,48,	3,64,	6,08,	4,18,	3,64,	4,38,
5,50,	3,70,	4,13,	4,18,	2,10,	5,80,	4,20,	4,85,	5,10,	4,80,
5,16,	5,00,	3,80,	3,68,	4,91,	3,17,	4,83,	3,00,	7,28,	3,72,
4,52,	2,92,								

338 mm Hg.

3,50,	2,30,	4,56,	5,25,	3,36,	2,20,	3,06,	3,66,	3,50,	3,30,
3,52,	2,40,	3,52,	4,80,	6,18,	3,40,	3,76,	4,90,	6,00,	5,80,
2,40,	4,76,	4,40,	6,30,	4,20,	4,10,	2,90,	3,52,	4,70,	5,55,
8,80,	5,40,	7,00.							

203 mm Hg.

3,78,	2,18,	3,96,	3,54,	4,30,	2,48,	3,64,	2,81,	3,08,	3,00,
1,04,	3,34,	3,78,	3,76,	2,80,	3,41,	4,68,	4,08,	5,00,	3,38,
3,30,	4,22,	5,95,	5,30,	3,22,	3,24,	3,56,	2,15,	3,20,	2,70,
2,38,	4,32,	2,40,	3,10,	4,35,	3,24,	3,44,	2,72,	2,58,	5,10,
2,32,	4,86,	3,80,	3,00,	3,60,	3,00,	3,60,	2,50,	3,11,	3,00,
3,20,	7,20,	2,90,	2,70,	3,16,	4,30,	3,60,	2,76,	4,10,	3,93,
3,18,	4,50,	2,70,	4,00,	2,24,	2,70,	2,25,	3,50,	3,30,	3,46,
6,30,	3,00,	2,95,	3,00,	5,50,	3,00,	3,56,	3,00,	4,20,	3,60.

103 mm Hg.

2,08,	1,90,	1,86,	2,00,	1,88,	2,40,	1,00,	1,50,	1,70,	1,84,
1,60,	1,40,	1,50,	1,86,	2,00,	1,70,	2,18,	2,30,	3,50,	1,60,
2,60,	1,76,	1,98,	1,85,	1,70,	2,12.				

68 mm Hg.

1,50,	1,60,	2,08,	1,20,	1,75,	0,95,	1,50,	0,80,	0,70,	1,06,
1,14,	1,25,	0,96,	1,40,	1,40,	1,12,	1,32,	1,40,	1,28,	1,16,
1,24,	1,36,	1,08,	1,16,	1,32,	1,40,	1,00,	1,20,	1,20,	1,70,
0,90,	0,96,	1,40,	1,20,	1,30.					

Wien; Universität, Juli 1917.

(Eingegangen 14. Januar 1918.)

2. *Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale;*
von Karl F. Herzfeld.

Einleitung.

Das Problem, die elektromotorische Kraft einer Zelle aus der Wärmetönung des chemischen Prozesses, der sich in ihr abspielt, zu bestimmen, ist alt. Der erste Ansatz stammt von W. Thomson und Helmholtz, die die elektrische Energie gleich der Wärmetönung setzen. Für das Daniellelement stimmt der so berechnete Wert gut mit der Messung[1]), doch zeigte sich später, daß im allgemeinen Abweichungen auftreten. Gibbs, Braun und Helmholtz zeigten dann, daß die elektrische Energie gleich der freien Energie des chemischen Vorganges ist, also für sie Gleichung (25) gilt, die dann auch von Jahn u. a. experimentell bestätigt wurde. Die Differentialgleichung läßt sich integrieren; doch war das Resultat unverwertbar, da unbekannte Integrationskonstanten, die sogenannten Entropiekonstanten, auftraten. Den nächsten Fortschritt brachte erst das Nernstsche Wärmetheorem. Beschränkt man sich auf gesättigte Lösungen, so treten nur Umsetzungen zwischen festen Körpern auf; für diese sind aber nach dem oben genannten Theorem die Entropiekonstanten Null. Um von den gesättigten Lösungen auf solche beliebiger Konzentration überzugehen, muß man die Löslichkeit des betreffenden Salzes kennen, ein Problem, das mit der Berechnung der Entropiekonstanten identisch ist. Dies wird nun in vorliegender Arbeit unter der Annahme

---

1) Wie die späteren Formeln zeigen, ist hierzu bei gleicher Wertigkeit der Elektrodenmetalle (Zink und Kupfer) und gleicher Ionenkonzentration annähernd gleiches Atomgewicht und gleiche Ionenbeweglichkeit und nicht zu verschiedenes $\beta\nu$ nötig.

durchgeführt, daß die Entropiekonstante des gelösten Ions gleich der des entsprechenden Dampfatoms ist. Diese Annahme war zuerst 1913 bei einem Versuche, die Elektronenzahl in Metallen zu finden, gemacht worden.[1]) Sie wurde 1915 wieder benutzt[2]), um aus der Betrachtung des Gleichgewichtes zwischen den Ionen im Metall und in der Lösung das Potential zu berechnen. Die damals aufgetretenen Schwierigkeiten machten Zweifel an der Annahme rege, so daß es nötig wurde, direkt die Dissoziation eines Atoms in ein Ion und ein Elektron zu berechnen[3]), was beim Bohrschen Wasserstoffmodell gelang und zur Bestätigung des Ansatzes führte. Das Ionengleichgewicht wurde schon früher von Smits[4]) zu Vertiefung des Verständnisses der Potentialbildung angewendet; diese Arbeit wurde vom Verfasser 1915 leider übersehen. Doch berechnet Smits umgekehrt aus den gemessenen Potentialen die Gleichgewichte.

In vorliegender Arbeit wird in § 1 des thermodynamischen Teiles das Normalpotential direkt aus der freien Energie des chemischen Vorganges berechnet. In § 2 werden nach Angabe der benutzten Daten die erhaltenen Zahlwerte diskutiert. Es ergeben sich systematische Abweichungen zwischen Rechnung und Messung, die mit den Ionenbeweglichkeiten in Zusammenhang gebracht werden. In § 3 wird der Anschluß an die Nernstschen Rechnungen hergestellt. Im elektronentheoretischen Teil wird näher auf die Potentialbildung eingegangen, und dabei zeigt sich (§ 4), daß in der offenen Zelle nur die positiven Ionen im Gleichgewichte sind, während die Arbeitsfähigkeit der Zelle von den nicht im Gleichgewicht befindlichen Elektronen herrührt. In § 5 wird das Einzelpotential an Metallelektroden, die Elektronenzahl im Metall sowie das Kontaktpotential untersucht, in § 6 dieselben Rechnungen für die Gaselektrode durchgeführt. In § 7 wird die Anwendung der Helmholtzschen Gleichung auf die Einzelelektrode, in § 8 die oben angeführten Arbeiten[2,4]) besprochen.

---

1) K. Herzfeld, Physik. Zeitschr. **14.** p. 1120. 1913.
2) K. Herzfeld, Physik. Zeitschr. **16.** p. 354. 1915.
3) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. **51.** p. 261. 1916.
4) A. Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie **88.** p. 743. 1914; **90.** p. 723. 1915; **92.** p. 1. 1916.

I. Thermodynamischer Teil.

§ 1. Berechnung der Normalpotentiale.

Wir wollen die Normalpotentiale erst direkt thermodynamisch berechnen und dann auf den Zusammenhang unserer Formeln mit den schon bekannten auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems abgeleiteten Gleichungen zu sprechen kommen.

Die betrachtete Zelle bestehe aus einer Elektrode des n-wertigen Metalles M, die in eine normale Lösung der Ionen $M^{(n)}$ (1 g-Atom pro Liter) taucht und aus einer Wasserstoffelektrode (platinierte Platinelektrode, umgeben von Wasserstoff von 1 Atm. Druck), in einer normalen Lösung von Wasserstoffionen.[1]) Wir verbinden die Elektroden durch einen Draht und lassen n 96,540 Coulomb $= nF$ durchfließen. Dabei sollen 1 g-Atom des Metalles in Lösung gehen, während ng-Atome H· ausgeschieden werden. Die Arbeit, die dabei geleistet wird, ist EF, wobei das Potential des Metalles positiv gerechnet ist.

Da der Prozeß isotherm und reversibel vor sich geht, ist EF die maximale Arbeit, die die Umsetzung

$$M + nH' = M^{(n)} + \frac{n}{2} H_2$$

leisten kann, und die gleiche Arbeit wird auf jedem Wege geleistet, auf dem diese Umsetzung reversibel und isotherm vor sich geht.

Einen solchen Weg betrachten wir jetzt und berechnen direkt die zugehörige Arbeit.

I. a) Wir verdampfen bei der Temperatur T 1 g-Atom des (einatomigen) Metalles (Arbeitsleistung RT). Die zugehörige Konzentration des Dampfes, ausgedrückt in Mol pro Liter, c, finden wir folgendermaßen. Die Entropieänderung ist einerseits gleich der Verdampfungswärme (bei konstantem Drucke), dividiert durch die Temperatur λ/T, andererseits gleich der Differenz der Entropie des Dampfes und des festen Metalles.

---

1) Zur Vermeidung der Kontaktpotentiale zwischen den Lösungen sei ein Elektrolyt im Überschuß zugesetzt, der die Leitung übernimmt, ohne sich an den chemischen Vorgängen zu beteiligen. Anderenfalls sind die Flüssigkeitspotentiale etwa nach Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie, 6. Aufl. p. 215, in unserer Formel (6) leicht zu berücksichtigen.

Nun ist die Entropie des Dampfes

$$(1) \qquad S_D = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln \frac{RTc}{1000} + R \ln R + S_0, \quad [1]$$

wo die Entropiekonstante

$$(2) \qquad S_0 = R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} + \frac{5}{2} R \quad \text{ist.}$$

Weiter ist [2])

$$(3) \qquad \begin{cases} S_f = \int_0^T \frac{C_f \, dt}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_f \, dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f \, dT, \\ \lambda = \lambda_0 + \frac{3}{2} RT - \int_0^T C_f \, dT + RT. \end{cases}$$

Die Einsetzung

$$\frac{\lambda}{T} = S_D - S_f$$

ergibt

$$(4) \qquad \begin{cases} RT \ln c = \frac{3}{2} RT \ln T + RT \ln 1000 + RT \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} - \lambda_0 \\ \qquad - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f \, dT = RT \ln P - \lambda_0 - RT, \end{cases}$$

wo die Abkürzung P die Bedeutung hat

$$(5) \qquad RT \ln P = RT \ln 1000 \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{N h^3} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f \, dT + RT$$

und m das Gewicht eines Atoms, h die Konstante $6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg/sec ist.

b) Nun lösen wir den Dampf in Wasser, natürlich wieder ohne Arbeitsleistung, da wir mit Gleichgewichtskonzentrationen arbeiten, und die äußere Arbeit $-RT$ sich gegen die osmotische Arbeit weghebt. Die Wärmetönung L ist temperaturunabhängig, da auch der gelöste Dampf die spezifische Wärme $\frac{3}{2} R$ haben soll. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration C der Lösung machen wir nämlich folgende Annahme A.:

---

1) O. Sackur, Nernst-Festschrift p. 405. 1912; Ann. d. Phys. **40**. p. 67. 1913. — O. Stern, Physik. Zeitschr. **14**. p. 629. 1913. — H. Tetrode, Ann. d. Phys. **38**. p. 434; **39**. p. 255. 1912.

2) Leider mußten sowohl Konzentration wie spez. Wärme mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet werden. Unter dem Integral stehen stets spez. Wärmen, ohne Integral Konzentrationen.

Verdünnte Lösungen haben bei gleicher Konzentration die gleiche Entropie wie ein Gas.

Die Annahme dürfte sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich haben, da man sich bei der kinetischen Ableitung von O. Stern für die Dampfdruckformel den festen Körper in einem beliebigen Medium denken kann. Wir haben also

$$\frac{C}{c} = e^{+\frac{L}{RT}}.$$

Dies zeigt man wie unter a).

c) Nun komprimieren wir die Lösung isotherm reversibel auf die Konzentration 1 und leisten dabei [unter Zurechnung der äußeren Arbeit $+ RT$ von a)] die Arbeit

(6) $$A_1 = RT \ln C + RT = RT \ln c + L + RT = RT \ln P + L - \lambda_1.$$

II. Wir dissoziieren die gelösten Atome M in 1 g-Atom Ionen $M^{(\infty)}$ und n Mol Elektronen, führen die Elektronen in die Wasserstoffionenlösung über und vereinigen sie mit n Mol Wasserstoffionen $H^{\cdot}$ zu n Mol gelösten Wasserstoffatomen. Die Wärmetönung $J_1 - n\,J$ (wo J_1 die Dissoziationswärme $M \rightarrow M^{(\infty)} + n$ Elektronen in Lösung ist) ist wieder temperaturunabhängig, da Ionen und Atome bei nicht abnorm hohen Temperaturen die gleiche spezifische Wärme haben.

Nun machen wir die Annahme B, *daß das Atom und Ion die gleiche Entropiekonstante und daher die gleiche Entropie bei gleicher Konzentration haben.* Das wird schon dadurch wahrscheinlich, daß in der Entropiekonstante nur das *Atomgewicht* vorkommt.

Weiter hat die direkte statistische Berechnung der Zersetzung des Bohrschen Wasserstoffatoms in Wasserstoffion und Elektron das gleiche Resultat ergeben wie obige Annahme. Da also die Entropie der normalen Metallatomlösung die gleiche ist wie die der entstehenden Ionenlösung, ist die Entropieänderung beim oben beschriebenen Prozeß Null und die Arbeit

(7) $$= J_1 - n J_H.$$

III. Wir verdampfen die n Mol Wasserstoffatome aus der Lösung isotherm reversibel ohne Arbeitsleistung. Die Konzentration des H-Gases ist

(8) $$\frac{C_H}{1} = e^{-\frac{L_H}{RT}}$$

nach Annahme A.

Dann vereinigen wir das H-Gas wieder (Arbeitsleistung $n/2\ RT$) zu $n/2$ Molen Wasserstoff, dessen Konzentration C_{H_2} sich ähnlich wie unter I a) folgendermaßen berechnet.

Die Entropieänderung ist einerseits

$$\frac{nQ}{2T} = \frac{nQ_0}{2T} + \frac{n}{2} 3RT - \frac{n}{2}\int_0^T C_{H_2}\, dT + \frac{n}{2} RT,$$

wo Q die Wärmetönung der Reaktion $H_2 \leftarrow 2H$ ist, andererseits die Differenz der Entropie von $n/2$ Molen H_2 und n Molen H.

Nun ist[1])

$$(9)\quad \begin{cases} S_{H_2} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln (C_{H_2}/1000) + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi\, 2\, m\, k)^{3/2}}{N h^3} \\ \qquad\qquad + R + R \ln \frac{8\pi^2 i k}{h^2}, \text{ [2])} \\ S_H = \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \frac{C_H}{1000} + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi\, m\, k)^{3/2}}{N h^3}. \end{cases}$$

Ferner setzen wir

$$\int_0^T C_{H_2}\, dT = \frac{3}{2} RT + \varrho,$$

wo ϱ der von der Rotation herrührende Bestandteil ist.

Das ergibt

$$(10)\quad \begin{cases} \frac{RT}{2} \ln C_{H_2} = -\frac{RT}{4} \ln T + RT \ln C_H - \frac{RT}{2} \ln 1000 \\ \qquad - \frac{RT}{2} \ln \frac{(\pi\, m\, k)^{3/2}}{N h^3} + \frac{RT}{2} \ln \frac{8\pi^2 d^2 m_H k}{h^2} - \frac{\varrho}{2} \\ \qquad + \frac{Q_0}{2} + \frac{RT}{2} \equiv -\frac{RT}{2} \lg G + \frac{Q_0}{2} - L_H + \frac{RT}{2}, \end{cases}$$

wo

$$(11)\quad \begin{cases} RT \lg G = \frac{RT}{2} \ln T + RT \ln \frac{(\pi\, m_H\, k)^{3/2}}{N h^3} - RT \ln \frac{8\pi^2 m_H d^2 k}{h^2} \\ \qquad\qquad + RT \ln 1000 + \varrho \end{cases}$$

die Bedeutung hat

$$\frac{C_H^2}{C_{H_2}} = G e^{-\frac{Q_0 + RT}{RT}}.$$

Schließlich komprimieren wir den Wasserstoff adiabatisch auf 1 Atm. oder $\lg C_{H_2}^0 = -\lg 0{,}0821\ T$ und leisten dabei die Arbeit

---

1) O. Stern, Ann. d. Phys. 44. p. 500. 1914.

2) i ist das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls $= \frac{m}{2} d^2$, wo d der Molekulardurchmesser ist.

$$(12)\quad \begin{cases} A_3 = \frac{n}{2} R T \lg C_{H_2} - \frac{n}{2} R T \lg C^0_{H_2} = -\frac{n}{2} R T \lg G - n L \\ \qquad + \frac{n}{2} Q_0 + \frac{n}{2} R T \lg 0{,}0821\, T + \frac{n}{2} R T. \end{cases}$$

Hierzu kommt die äußere Arbeit

$$-\frac{n}{2} R T.$$

Den in G auftretenden Durchmesser d des Wasserstoffmoleküls setzen wir gleich dem Abstande der positiven Kerne (da es auf den Abstand der schweren Massen ankommt) im Bohr-Debyeschen Modelle[1])

$$d = \frac{2 h^2}{\pi^2 e^2 m_E (3\sqrt{3} - 1)}.$$

Die Gesamtarbeit $A_1 + A_2 + A_3$ ist gleich der elektrischen Arbeit $E n F$, also

$$(13)\quad \begin{cases} E = \frac{R T}{n F} \lg P - \frac{R T}{2 F} \lg G - \frac{1}{F}\left(\frac{\lambda_0}{n} - \frac{L}{n} - \frac{J_1}{n} + J_H + L_H - \frac{Q_0}{2}\right) \\ \qquad + \frac{R T}{2} \lg 0{,}0821\, T. \end{cases}$$

Nun ist aber

$$-\lambda + L + J_1 - n J_H - n L_H + n \frac{Q_0}{2} = U_0,$$

wo U_0 die Lösungswärme von 1 Mol Metall[2]) beim absoluten Nullpunkte ist. Es ist aber

$$(14)\quad U_0 = U - \int_0^T C_f\, dT + \frac{3}{2} R T - n \frac{3}{2} R T + \frac{n}{2}\left(\frac{3}{2} R T + \varrho\right).$$

Unsere Schlußformel für das Normalpotential eines n-wertigen Metalls gegen die Wasserstoffelektrode lautet also

$$(15)\quad \begin{cases} E = \frac{R T}{n F} \lg P - \frac{1}{n F} \int_0^T C_f\, dT + \frac{3}{2} \frac{R T}{n F} - \frac{R T}{2 F} \lg G - \frac{3}{4} \frac{R T}{F} \\ \qquad + \frac{\varrho}{2 F} + \frac{U}{F n} + \frac{R T}{2} \lg 0{,}0821\, T = \frac{R T}{n F} \lg P \\ \qquad - \frac{R T}{2 F} \lg G + \frac{U_0}{n F} + \frac{R T}{2} \lg 0{,}0821\, T. \end{cases}$$

Hierbei haben P und G die in den Gleichungen (5) und (11) angegebene Bedeutung und U bedeutet die Lösungswärme bei konstantem Volumen.

1) P. Debye, Sitzungsber. d. Münch. Akad. 9. Januar 1915.
2) In einer verdünnten Säure.

Bei einer Zelle von der Art Metall/normale Metallchloridlösung/Chlorelektrode lautet die Formel, wie eine ganz analoge Ableitung zeigt

$$(16)\quad \begin{cases} E = \frac{RT}{nF}\lg P + \frac{RT}{2F}\lg G' + \frac{U_0}{Fn} - \frac{RT}{2F}\lg C_{Cl_2} = -\frac{RT}{2F}\lg C_{Cl_2} \\ \quad + \frac{RT}{nF}\lg P + \frac{RT}{2F}\lg G' - \frac{1}{nF}\int_0^T C_f\,dT + \frac{3}{2}\frac{RT}{nF} + \frac{3}{4}\frac{RT}{F} \\ \qquad\qquad - \frac{\varrho'}{2F} + \frac{U}{Fn}. \end{cases}$$

Hier ist U die Bildungswärme des Vorganges

$$M + \frac{n}{2}\,Cl_2 \rightarrow MCl_n \quad \text{aqu.}$$

und G' wird erhalten, indem man in G die Größen m und d durch die entsprechenden ersetzt.

Es ist also

$$(17)\qquad \lg G' = \lg G + \frac{1}{2}\lg M - \lg\frac{D^2}{d_H{}^2} + \frac{\varrho' - \varrho}{RT},$$

wo M das Atomgewicht, D den Molekulardurchmesser bedeuten. Es ist also das Normalpotential von Chlor (Brom usw.) gemessen gegen die Wasserstoffelektrode

$$(18)\quad \begin{cases} E = -\frac{RT}{2F}\lg G + \frac{\varrho}{2F} - \frac{RT}{2F}\lg G' + \frac{U}{2F} + \frac{\varrho'}{2F} - \frac{3}{2}\frac{RT}{F} \\ \qquad\qquad + \frac{RT}{F}\lg 0{,}0821\,T \\ \quad = -\frac{RT}{F}\lg G - \frac{RT}{4}\lg M + RT\lg\frac{D}{d} - \frac{3}{2}\frac{RT}{F} + \frac{U}{2F} \\ \qquad\qquad + \frac{RT}{F}\lg 0{,}0821\,T + \frac{\varrho + \varrho'}{F}. \end{cases}$$

U ist die Wärmetönung der Reaktion $H_2 + Cl_2 \leftarrow 2HCl$ aqu. Bei einem festen elektronegativen Stoffe (etwa Schwefel) ist das Normalpotential

$$(19)\quad E = -\frac{RT}{nF}\lg P - \frac{RT}{2F}\lg G + \frac{U_0}{nF} + \frac{RT}{2F}\lg 0{,}0821\,T.$$

Auch die Differenzen für Isotope lassen sich berechnen. Bei einem Atomgewichte 200 und einem $\beta\nu = 58$ (Einsteinscher Wert für Blei) entspricht einer Erhöhung des Atomgewichts um 1 eine Potentialänderung

$$+\frac{0{,}0002}{n}\ \text{Volt}$$

einer Erhöhung von $\beta\nu$ um 1 eine Potentialänderung

$$+\frac{0{,}0013}{n}\ \text{Volt}$$

einer Erhöhung um 1 kj eine Potentialänderung

$$+\frac{0{,}0104}{n}\ \text{Volt.}$$

Hevesy und Paneth[1]) haben in ihren (von ihnen selbst als vorläufig bezeichneten) Messungen diese Unterschiede nicht gefunden, doch kann auch hier Komplexbildung (§ 2) hineinspielen.[2]) Wir wollen die einzelnen Zahlen für einen bestimmten Fall hersetzen, damit der Einfluß der einzelnen Summanden klar wird. Es ist

$$\frac{RT}{F}\lg P = \frac{3}{2}\frac{RT}{F}\lg M + \frac{RT}{F} + \frac{RT}{F}\lg\frac{(2\pi m_H kT)^{3/2}}{Nh^3}\cdot 1000 - \frac{T}{F}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_f\,dT.$$

Dazu nehmen wir die Korrekturen von U_0, so daß die Formel lautet

$$E = \frac{3}{2}\frac{RT}{nF}\lg M - \frac{T}{Fn}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_f\,dT - \frac{1}{Fn}\int_0^T C_f\,dT + \frac{RT}{Fn}\lg \frac{(2\pi m_H kT)^{3/2}}{Nh^3}\cdot 1000 + \frac{5}{2}\frac{RT}{nF} - \frac{RT}{2F}\lg G - \frac{3}{4}\frac{RT}{F} + \frac{\varrho}{2F} + \frac{U}{Fn}.$$

Nun ist für $T = 291^0$

$$-\frac{RT}{4F}\lg G + \frac{\varrho}{2F} - \frac{3}{4}\frac{RT}{T} + \frac{RT}{2}\lg 0{,}0821\,T:$$

$$-\frac{RT}{\frac{1}{4}F}\ln T - \frac{RT}{2F}\ln\frac{(\pi m_H k)^{3/2}}{Nh^3} = +\,0{,}079\ \text{Volt},$$

$$-\frac{RT}{2F}\ln 1000 + \frac{RT}{2F}\lg 0{,}0821\,T = -\,0{,}047\ \text{Volt},$$

$$+\frac{RT}{2F}\lg\frac{4\pi^2 d^2 m k}{h^2} = +\frac{RT}{2F}\ln\frac{8h^2k}{\pi^2 m_E e^4(14-3\sqrt{3})} = -\,0{,}049\ \text{Volt},$$

$$-\frac{3}{4}\frac{RT}{F} \qquad -\,0{,}019\ \text{Volt},$$

$$-\,0{,}036\ \text{Volt}.$$

1) G. v. Hevesy u. F. Paneth, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1916.

2) Nachtrag bei der Korr. Wenn die Atomkräfte gleich sind, also $\nu_1^2 : \nu_2^2 = m_2 : m_1$, kompensiert sich der Einfluß von m und ν. Vergl. K. Fajans, Elster und Geitel, Festschrift. 1915.

In dem vom Metall abhängigen Teil ist

$$\frac{RT}{F}\lg\frac{(2\pi m_H kT)^{3/2}}{Nh^3}1000 = 0{,}009 + 3\cdot 0{,}058 = 0{,}182_5$$

$$\frac{5}{2}\frac{RT}{F} \qquad\qquad 0{,}062_5$$

$$0{,}245 \text{ Volt.}$$

Führen wir die Rechnung etwa für Cu durch, so ist

$\frac{3}{2}\frac{RT}{F}\lg M$	0,166 Volt
$\frac{RT}{F}\lg\frac{(2\pi m_H kT)^{3/2}}{Nh^3}1000 + \frac{5}{2}\frac{RT}{F}$	0,245
$-\frac{T}{F}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_f\,dT$	− 0,049
$-\frac{1}{F}\int_0^T C_f\,dT$	− 0,048
	0,314
Durch 2 dividiert (da Cu zweiwertig) =	0,157
$+\frac{U}{F2}$	− 0,347
$-\frac{RT}{2F}\lg G + \frac{\varrho}{2F} - \frac{3}{4}\frac{RT}{F}$	− 0,036
	− 0,226 Volt

§ 2. Zahlenresultate und Diskussion.

In nachstehender Tabelle sind die benutzten Werte angeführt.

Tabelle 1.

Metall	Nach der Formel von Einstein	Nach der Formel von Nernst-Lindemann	Lösungswärme	Atomgewicht
Al		398	506 . 10^{10} erg	27,1
Ag		215	−106 . 10^{10} erg [1])	107,88
Ca		240	+480 . 10^{10} erg (460)	40,1
Cu		315	− 67 . 10^{10} erg (Cu··)	63,57
			− 66 . 10^{10} erg (Cu·)	
Fe		470	+ 93 . 10^{10} erg (Fe··)	
			− 39 . 10^{10} erg (Fe···)	55,9

1) R. Abegg, Handbuch der anorg. Chemie.

Tabelle I (Fortsetzung).

Metall	Nach der Formel von Einstein	Nach der Formel von Nernst-Lindemann	Lösungswärme	Atomgewicht
Hg ($\frac{1}{2}Hg_2^{\cdot\cdot}$)	58[1])	97[2])	$-83 \cdot 10^{10}$ erg	200
Pb			$+2 \cdot 10^{10}$ erg	206,9
Tl		96	$+112 \cdot 10^{10}$ erg	204,1
Zn		235[1])	$+147 \cdot 10^{10}$ erg	65,4
Mg		300	$+227{,}9 \cdot 10^{10}$ erg	24,36
Na		192	$+240 \cdot 10^{10}$ erg	23,05

Element	Bildungswärme	Vorgang	Atomgewicht	Anmerkung
J_2	50400 cal	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}F_2 \rightarrow HF$ aqu.	19	
Cl_2	39310 cal[1])	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HCl$ aqu.	35,45	
Br_2	32040 cal 33340 cal[1])	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}Br_2 \rightarrow HBr$ aqu.	79,96	Dampfdruck 152 mm
J_2	20660 cal[1])	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}J_2 \rightarrow HJ$ aqu.	127	Dampfdruck = 0,1 7mm ($d = 4{,}52 \cdot 10^{-6}$ cm[3])

Die Genauigkeit der Wärmetönung ist nach Pollitzer (l. c. p. 69) höchstens 300 cal, was einen Fehler von

$$\frac{0{,}013 \text{ Volt}}{n}$$

bedingt.

Das Resultat unserer Rechnungen ist in folgender Tabelle enthalten. Steht in der Rubrik „ber." ein zweiter Wert in Klammern, so bezieht er sich auf den zweiten eingeklammerten Wert der Wärmetönung in Tab. 1. In der Spalte „beob." bedeuten B. die Werte der Potentialkommission der Bunsen-Gesellschaft[4]), W. die Werte von Wilsmore.[5])

Bei der Diskussion unserer Resultate können wir mehrere Gruppen unterscheiden. Bei Mg, Al, Fe stimmen die Resultate gar nicht. Hierüber wird man sich aber nicht sehr wundern, da ja die Ungenauigkeit der Messungen von Lösungs-

1) Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Stuttgart 1912.

2) Weitere Rechnung für flüssiges Hg nach Pollitzer, l. c. p. 150.

3) O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**. p. 97. 1913.

4) Abh. d. D. Bunsen-Gesellschaft. Nr, 5, Halle 1911, zitiert nach Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie. Leipzig 1914.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**. p. 291. 1900.

Tabelle 2.

Normalpotentiale gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Element	Ion	beob.	$\frac{U}{Fn}$	ber.	ber.—beob.	Ionenbeweglichkeit[1])
Mg	$Mg^{··}$	+1,55 B +1,482 W	2,360	+2,456	+0,91 B +0,97 W	45
Al	$Al^{···}$	+1,276 W	+1,745	+1,805	+0,529 W	
Fe	$Fe^{··}$	+0,43 B +0,344 W	+0,481	0,598	+0,268 B +0,254 W	45[2])
	$Fe^{···}$	0,04 B	−0,135	−0,062	−0,102 B	43[2])
Na	$Na^{·}$	+2,8 B	+2,486	+2,682	−0,1 B	43
Ca	$Ca^{··}$	+2,5 B	+2,484 (+2,380)	+2,581 2,477	+0,1 (0,0)	51
Cu	$Cu^{··}$	−0,34 B −0,329 W	−0,347	−0,226	+0,11 B +0,103 W	46
	$Cu^{·}$	−0,51 B	−0,683	−0,405	+0,10	
Zn	$Zn^{··}$	+0,76 B 0,770 W	+0,760	+0,859	+0,10 B +0,099 W	46
Hg	$Hg_2^{··}$	−0,78 B −0,753 W	−0,859	−0,776[3])	+0,00 B −0,02 W	
Ag	$Ag^{·}$	−0,80 B −0,771 W	−1,097	−0,837	−0,04 B −0,066 W	54,3
Pb	$Pb^{··}$	+0,12 B +0,151 W	+0,021	+0,096	−0,02 B −0,055 W	61
Tl	$Tl^{·}$	+0,32 B	+0,074	+0,282	−0,04 B	66
F_2 gasf.	F'	−1,9 B	−2,187	−2,277	−0,4	46,6
Cl_2 gasf.	Cl'	−1,35 B −1,353 W	−1,706	−1,800	−0,45 B −0,447 W	65,3
Br_2 fl.	Br'	−1,08 B −0,993 W	−1,390	−1,489	−0,41 B −0,496 W	66,0
J_2 fest	$J.$	−0,54 B	−0,896	−0,960	−0,42	66,5

wärme und Potential bei Magnesium und Aluminium klar ist und bei Eisen die beiden gemessenen Spannungswerte so große Unterschiede zeigen. Bei Natrium und Calcium stimmen (eigentlich überraschenderweise) die berechneten Werte innerhalb der Meßgenauigkeit. In der folgenden Gruppe[4]) ist die Differenz berbeob. im Mittel + 0,10 Volt, aber konstant; d. h., wenn auch die Kette Cu/H falsch berechnet ist, so ist die Kette $Cu^{··}/Cu^{·}$, Cu/Zn richtig gefunden. Dies ist insofern bemerkenswert, als innerhalb der Gruppe verschiedene

1) Le Blanc, l. c. p. 85.

2) G. v. Hevesy, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 13. p. 274. 1917.

3) $D = d_H$, der Durchmesser des $Hg^{··}$ gleich dem des Wasserstoffmoleküls gesetzt.

4) Ein- und zweiwertiges Kupfer, Zink, eventuell Calcium.

Wertigkeiten vorkommen, so daß in der Formel einmal lg P, dann $\frac{1}{2}$ lg P auftritt, und außerdem das Atomgewicht von Cu = 64 bis ca. = 40 variiert.

In der nächsten Gruppe Hg_2, Ag, Pb, Tl ist die Differenz wieder konstant −0,03 nach den Werten der Bunsen-Gesellschaft, −0,05 nach Wilsmore. Eventuell könnte man den Wert von $Fe^{\cdots}$ (−0,10) noch hierher rechnen, vielleicht aber auch mit Na in eine neue Gruppe. Auch hier gilt das oben über Wertigkeit und Atomgewicht Gesagte. Calcium könnte nach dem eingeklammerten Werte auch hierher gehören.

Zu den Halogenen übergehend, sehen wir daß die Differenz für Chlor, Brom und Jod die gleiche, für Fluor aber kleiner ist.

Für Brom und Jod wurde dabei von Formel (18) und nicht von Formel (19) ausgegangen, weil die spezifische Wärme von festem Jod noch nicht sicher bekannt ist und daher lieber die experimentell gemessenen Dampfdrucke zur Umrechnung auf festes Jod benutzt wurden.

Wir haben nun Gründe für die Differenzen zwischen Rechnung und Messung sowie für die sonderbare Gruppenbildung zu suchen. In einer falschen Annahme der spezifischen Wärme der festen Körper kann die Ursache nicht liegen, da sich das Potential für Zellen, in denen sich nur feste Körper außer den obigen Elementen umsetzen, richtig berechnen läßt.[1]) Eine prinzipielle Ungültigkeit der Annahmen A und B würde die Gruppenbildung unabhängig von der Wertigkeit kaum verstehen lassen. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß die Messungen sich auf etwas anderes beziehen wie die Rechnungen, d. h. daß in den chemischen Normallösungen die Konzentration der *freien Ionen* nicht gleich Eins ist. Zu dem Schlusse, daß ein Teil der Ionen nicht frei ist, sondern mit dem Lösungsmittel Komplexe bildet, sind die Elektrochemiker auf Grund anderer Erscheinungen (Ionenbeweglichkeit, Polarisation) schon seit längerer Zeit gekommen.[2]) Da eine Änderung der Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz das Potential um $\frac{0{,}0577}{n}$ Volt

ändert, unsere Differenzen aber von der Größenordnung 0,11, 0,06, 0,46 sind, sieht man, daß nur wenig Ionen frei, fast

1) Pollitzer, l. c.

2) Vgl. Le Blanc l. c. p. 71, 117, 256, 300. — J. von Laar, Lehrbuch d. theoret. Elektrochemie. p. 40. Leipzig 1907.

alle Ionen zu Komplexen verbraucht sein müssen. Dann ist aber auch die experimentell gemessene Lösungswärme L nicht gleich U, sondern es tritt noch die Wärmetönung bei der Komplexbildung q dazu.

Es ist also

$$E_{\text{exp.}} = E_{\text{ber.}} - \frac{RT}{n} \lg C_J - q_J + RT \lg C_H + q_H, \tag{20}$$

wo C_J die wahre Konzentration der freien Metallionen bedeutet, C_H und q_H sich analog auf das Wasserstoffion beziehen und $E_{\text{ber.}}$ die in Tab. 2 angeführten Werte bedeutet, in denen die Lösungswärme auftritt. Die Berechnung der Komplexbildung gibt nun, wenn sich ν Wassermoleküle mit einem Ion vereinigen:

$$\begin{aligned} RT \lg C_K - RT \lg C_J = {} & + q + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_K - \nu \gamma_{H_2O})\, dT \\ & + \left[S_K - R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} \right] T. \end{aligned} \tag{21}$$

Hier bedeutet C_K die Konzentration des Komplexions, die wir gleich der Gesamtkonzentration gleich Eins setzen, γ_{H_2O} die spezifische Wärme des Wassers, γ_K die des Komplexes, abgesehen von dem Teil $\frac{3}{2} R$, der von der fortschreitenden Bewegung herrührt. Die aktive Masse des Wassers ist konstant gesetzt, die Entropiekonstante Null, da es sich um einen reinen kondensierten Stoff handelt. Setzen wir dies in (20) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} E_{\text{exp.}} = {} & E_{\text{ber.}} + \frac{T}{Fn} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_K - \nu \gamma_{H_2O})\, dT \\ & + \left[S_K - \left(R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} \right) \right] \frac{T}{Fn} - \{\,\}. \end{aligned} \tag{22}$$

In der geschwungenen Klammer steht der entsprechende Ausdruck für Wasserstoff. Setzt man $E_{\text{ber.}}$ ein, so sieht man, daß die Formel für $E_{\text{exp.}}$ aus der für $E_{\text{ber.}}$ hervorgeht, indem man an Stelle der spezifischen Wärme und Entropiekonstante des freien Ions, das nur in geringer Menge auftritt, Entropiekonstante und spezifische Wärme des Komplexions (minus der spezifischen Wärme des verbrauchten Wassers) einsetzt. Wir können also mit Sicherheit nur aussagen, daß innerhalb der früher angeführten Gruppen

$$(23)\quad \left\{ K = \frac{T}{nF}\left\{S_K - \left(R + R\ln\frac{2\pi m k^{3/2}}{N h^3}\right) + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (\gamma_K - \nu\gamma_{H_2O})\,dT\right\}\right.$$

konstant ist.

Nun ist es bemerkenswert, daß sich die Ionen auch bezüglich ihrer Beweglichkeit in Gruppen ordnen lassen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen die Beweglichkeiten alle nahe bei 45 oder 52 oder 65, und zwar entspricht bei den positiven Elementen einer Beweglichkeit um 45 ein Wert von $K_M - K_H = -0{,}10$ Volt, einer Beweglichkeit um 54 oder 65 $K_M - K_H = +0{,}03$ Volt, wobei Na und $Fe^{\cdots}$ mit einer Beweglichkeit 43 und $K_M - K_H = +0{,}11$ Volt vielleicht eine dritte Gruppe bilden und Ca zur zweiten Gruppe gerechnet ist, was mit der Meßgenauigkeit bei diesem Element nicht im Widerspruch steht, Magnesium und Ferroion fällt ganz heraus.

Die Gruppenbildung bei der Beweglichkeit ist schon früher aufgefallen und damit erklärt worden[1]), daß innerhalb einer Gruppe eine bestimmte Anzahl Wassermoleküle addiert wird. Diese Auffassung macht vielleicht auch die Konstanz von K erklärlich.

Nehmen wir an, daß elektronegative Ionen die gleiche Anzahl Wassermoleküle addieren wie elektropositive der gleichen Beweglichkeit, so entspricht ihnen auch das gleiche K. Dann gehört Fluor zur ersten, Chlor, Brom, Jod zur zweiten Klasse und wir können K_M und K_H einzeln berechnen.

Es ist

$$\begin{array}{rl} K_{Ag} - K_H &= +0{,}03 \text{ Volt} \\ -K_J - K_H &= +0{,}42 \text{ Volt} \\ \hline -2K_H &= 0{,}45 \text{ Volt} \end{array} \qquad K_{Ag} = K_J$$

$K_H = -0{,}22$ Volt, $K_{Ag} = -0{,}19$ Volt für die zweite Gruppe. Aus $K_{Cu} - K_H = -0{,}10$ Volt folgt $K_{Cu} = -0{,}32$ Volt für die erste Gruppe. Für Fluor, das zur ersten Gruppe gehört, erhalten wir dann

$$E_{exp.} - E_{ber.} = -K_F - K_H = 0{,}32 + 0{,}22 = 0{,}54,$$

ein Wert, der um 0,14 Volt zu groß ist; doch ist der Fluorwert nur auf Zehntel Volt gegeben. Ist aber die obige Annahme über die negativen Ionen falsch, so kann man auch

1) Vgl. van Laar, l. c. p. 40.

annehmen, daß K_H und K_J für die zweite Gruppe einzeln nahe Null sind, d. h. Wasserstoff und die Metalle der zweiten Gruppe fast nicht hydratisiert sind.

§ 8. Zusammenhang mit den aus dem Nernstschen Wärmetheorem abgeleiteten Formeln.

Wir wollen nun den Zusammenhang unserer Formeln mit den Nernstschen betrachten.[1]) Dazu berechnen wir die Spannung einer Zelle, bei der eine Metallelektrode des einwertigen Metalles M und etwa eine feste Jodelektrode in eine *gesättigte* Lösung des Metalljodids tauchen.

Beim Durchgang der Elektrizitätsmenge F geht folgender Prozeß vor sich

$$M_{fest} + J_{fest} \rightarrow M J_{fest}.$$

Das Jodid scheidet sich aus, da die Lösung gesättigt ist. Die Lösung selbst dient also nur als Zwischenkörper, der sich nicht verändert; die Umsetzung trifft nur reine feste Körper, daher ist das Nernstsche Wärmetheorem anwendbar, das ergibt[2])

$$E_K = \frac{Q_0}{F} - \frac{T}{F}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_M + C_J - C_S)\, dT, \tag{24}$$

wo sich der Index S auf das feste Salz bezieht. Diese Formel erhält man einfach aus der Integration der Gleichungen

$$\begin{cases} E_K F - Q = FT\dfrac{dE_K}{dT}, \\ Q = Q_0 - \displaystyle\int_0^T (C_M + C_J - C_S)\, dT. \end{cases} \tag{25}$$

Dabei sind die Integrationskonstanten in Gleichung (24) nach dem Nernstschen Wärmetheorem gleich Null gesetzt, was eben nur bei reinen kondensierten Stoffen möglich ist.

Um aus der elektromotorischen Kraft unserer Zelle mit der gesättigten Lösung[3]), deren Ionenkonzentration C sei, das Normalpotential (Lösung mit der Konzentration 1) zu berechnen, benutzen wir die Nernstsche Formel

$$E = E_K + 2\frac{RT}{F}\lg C. \tag{26}$$

---

1) W. Nernst, Theoretische Chemie. VI. Auflage. p. 733f. 1909.
2) Pollitzer, l. c. p. 32 u. 146.
1) Das Jodid sei schwerlöslich.

(Der Faktor 2 rührt daher, daß die Konzentration der positiven und negativen Ionen C ist.) Unsere Aufgabe ist nun, die Löslichkeit zu berechnen; das geschieht ganz ähnlich wie in Gleichung (6), indem wir die Entropieänderung einerseits durch die Lösungswärme L

$$\frac{L}{T} = \frac{L_0}{T} - \frac{1}{T}\int_0^T (3R - C_S)\, dT,$$

andererseits durch die Differenz der Entropien der gelösten Ionen und des festen Salzes ausdrücken. Letztere ist gleich

$$S_S = \int_0^T \frac{C_S}{T}\, dT = \frac{1}{T}\int_0^T C_S\, dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_S\, dT.$$

Die Entropie der gelösten Ionen ist nach Annahme A und B

$$(27)\quad \begin{cases} S_{M^\cdot} + S_{J^\cdot} = 2\left(\frac{3}{2} R \ln T - R \ln \frac{C}{1000} + \frac{5}{2} R\right) \\ \qquad + R \ln \frac{(2\pi m_M k)^{3/2}}{N h^3} + R \ln \frac{(2\pi m_J k)^{3/2}}{N h^3}. \end{cases}$$

Das ergibt

$$(28)\quad \begin{cases} 2RT \ln C = 3RT \ln T + 5RT + RT \ln \frac{(2\pi m_M k)^{3/2}}{N h^3} \\ + RT \ln \frac{(2\pi m_J k)^{3/2}}{N h^3} + 2RT \ln 1000 + L_0 - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_S\, dT. \end{cases}$$

Setzen wir das in Formel (26) ein, so ergibt sich genau die Spannung, die man aus Formel (15) und (19) erhält.

II. Elektronentheoretischer Teil.

§ 4. Die Gleichgewichte.

Wir betrachten wieder eine Zelle, bestehend aus den Metallelektroden M_1 und M_2, jede in der zugehörigen, einfach normalen Lösung, und wollen jetzt näher auf die einzelnen Vorgänge eingehen. Die Metalle seien beide einwertig; für die auf Zwei bezüglichen Größen wollen wir griechische Buchstaben wählen. Wir haben im ersten Teil die Arbeit berechnet, die man gewinnt, wenn man 1 Mol-Atome von M_1 löst, sie dissoziiert, die Elektronen mit den Ionen von M_2 vereinigt und die so entstandenen Atome ausscheidet. Die so gewonnene Arbeit A haben wir gleich EF gesetzt. Nun

wollen wir die Arbeit auf einem anderen Wege berechnen. Im Metall befinden sich neutrale Atome, positive Ionen und Elektronen im Gleichgewicht. Wir dissoziieren nun 1 g-Atom in der Elektrode M_1 (natürlich ohne Arbeitsleistung), schaffen dann erst die positiven Ionen in die Lösung und die äquivalente Menge Ionen von M_2 aus der Lösung in die Elektrode M_2, dann die entstandenen Elektronen aus der Elektrode M_1 durch die Lösung in die Elektrode M_2 und vereinigen sie dort bei ihrer Gleichgewichtskonzentration mit den Ionen zu neutralen Atomen von M_2 (natürlich wieder ohne Arbeitsleistung). Die gewonnene Arbeit beim Hinüberschaffen der positiven Ionen sei A_J. Diejenige beim Hinüberschaffen der Elektronen ist

$$RT \lg \frac{C_E}{\gamma_E} + (E_1 - E_2) F, \tag{29}$$

wo C_E, γ_E die Gleichgewichtskonzentrationen der Elektronen in den Metallen 1 und 2, E_1 und E_2 die Potentialsprünge an den Elektroden sind. Schaffen wir die Elektronen statt durch die Lösung durch einen Schließungsdraht hinüber, so wird die Arbeit

$$RT \lg \frac{C_E}{\gamma_E} - E_3 F + E F, \tag{30}$$

wo E_3 die Kontaktpotentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Metalle und E der Potentialabfall längs des Schließungsbogens ist. Es ist also, wie es sein muß

$$E = E_1 - E_2 + E_3 . \tag{31}$$

Andererseits ist, wie das Gleichgewicht an der Berührungsstelle der beiden Metalle lehrt[1])

$$\begin{cases} \dfrac{C_E}{\gamma_E} = e^{+\frac{E_3 F}{RT}}, \\ \dfrac{RT}{F} \lg \dfrac{C_E}{\gamma_E} = E_3 . \end{cases} \tag{32}$$

Daraus folgt, daß die Arbeit beim Überführen der Elektronen aus einer Elektrode in die andere EF ist. Da aber die Gesamtarbeit beim Überführen der Elektronen + der Arbeit beim Überführen der positiven Ionen, wie wir gesehen haben, gleich

1) Abzuleiten entweder aus der Betrachtung der Entropie beim Überführen analog wie § 2b oder direkt aus dem Boltzmannschen e^{-hz}-Theorem.

ist der Arbeit bei dem in § 1 beschriebenen Prozesse, der von den neutralen Atomen ausgeht, also ebenfalls EF

$$A_J + EF = A = EF$$

folgt, daß A_J die Arbeit bei dem Prozeß

$$M'_1 \text{ fest} + M'_2 \text{ gelöst} \rightarrow M'_1 \text{ gelöst} + M'_2 \text{ fest}$$

gleich Null ist oder daß *in der offenen Zelle in bezug auf die positiven Ionen Gleichgewicht herrscht. In bezug auf die Elektronen ist das nicht der Fall,* sie sind arbeitsfähig; beim Überführen leisten sie die ganze Arbeit der Zelle. Daß der Ausgleich nicht bei offener Zelle stattfindet (wenigstens nicht merkbar) kann seinen Grund nur darin haben, daß der Übertritt der Elektroden an der Grenzfläche Elektrode/Lösung stark gehemmt wird. Es wirkt also diese Grenzfläche wie eine halbdurchlässige Wand, die die Ionen durchläßt, nicht aber die Elektronen. Wäre das nicht der Fall, könnte sich auch das Elektronengleichgewicht herstellen, so würde der chemische Vorgang auch in der offenen Zelle (irreversibel) so lange vor sich gehen, bis sich Konzentrationen hergestellt haben, die das Potential $E_1 - E_2$ Null ergeben, da dann erst das Überführen der Elektronen keine Arbeit erfordern würde, d. h. auch die Elektronen im Gleichgewicht wären.

Wieso ist es möglich, daß die Grenzfläche die Elektronen so langsam durchläßt? Wie man sich leicht überzeugt, reicht die Annahme *einer* Doppelschicht (deren *positiver* Belag am Metall liegen muß, um die Elektronen zu hemmen) nicht aus, um die Langsamkeit des Ausgleiches zu erklären. Denn wenn die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung C ist, also

$$\frac{C}{C_E} = e^{-\frac{\varphi}{RT}},$$

so ist die Zeit, die zum Durchtritt des Bruchteiles $\mu C V$ erforderlich ist ($\mu \ll 1$) (die Rückströmung ist nicht berücksichtigt)[1]),

$$\tau = \frac{\sqrt{2\pi m}}{\sqrt{RT}}\,\mu\,\frac{V}{O},$$

also unabhängig von der Stärke der Doppelschicht.

---

1) Die Differentialgleichung lautet

$$VC\frac{d\mu}{dT} = O\frac{C_E}{2}\sqrt{\frac{RT}{\pi}}\,e^{-\frac{\varphi_1}{RT}} = \frac{CO}{2}\sqrt{\frac{RT}{\pi}}\,.$$

V ist das Volum der Lösung, O die Elektrodenfläche, δ (vgl. später) der Abstand der Doppelschichten.

Dagegen erhalten wir die erwünschte Verzögerung, wenn wir erst eine starke Doppelschicht (positiver Belag am Metall), dann eine entgegengesetzte annehmen.

So finden wir für die Zeit, die zum Durchfließen der Menge

$$\mu C \left(C = C_J e^{-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{RT}} \right)$$

nötig ist, angenähert

$$= 4 \sqrt{\frac{\pi m}{2RT}} \frac{V}{O} \mu e^{-\frac{\varphi_2}{RT}},$$

wobei wieder die Rückströmung vernachlässigt ist. Für die positiven Ionen (für die die *zweite* Schicht die hemmende ist) folgt dagegen

$$t = 2 \sqrt{\frac{\pi m}{RT}} \sqrt{\mu \frac{V}{O} \delta} \, e^{-\frac{\varphi_1}{RT}},$$

wobei μ auf die Gleichgewichtskonzentration der positiven Ionen

$$\frac{C_J}{O_J} = e^{-\frac{\varphi_1}{RT}}$$

bezogen ist. Durch eine solche genügend starke Schicht kann also der Durchtritt der negativen Ionen so stark verzögert werden, ohne daß die positiven merklich beeinflußt werden, daß die Grenzfläche als halbdurchlässige Wand wirkt.[1])

§ 5. Direkte Berechnung des positiven Ionengleichgewichtes.

Nun gehen wir zur direkten Betrachtung des Ionengleichgewichtes über. Wir fassen das Metall als eine verdünnte feste Lösung der positiven Ionen in den neutralen Atomen auf. Nun ist nichts darüber bekannt, wie die Entropie in diesem Fälle beschaffen ist, d. h. ob wir den gelösten Stoff als festen Körper mit der Entropiekonstante Null oder, was mir wahrscheinlicher dünkt, als „gasähnlich" wie in gewöhnlicher Lösung mit der auf Grund der Annahme A folgenden Entropiekonstante auffassen sollen. Wir werden allgemein[2])

1) Auch die materiellen Wände können wir als *zwei* Doppelschichten auffassen, da das Kraftfeld der Wandmoleküle wohl ein Potentialfeld ist, also das reversible Durchführen eines kleinen Teilchens durch eine Wand keine Arbeit erfordert, sondern nur das Eindringen (erste Doppelschicht); diese Arbeit muß beim Austritt (entgegengesetzte zweite Doppelschicht) wieder gewonnen werden.

2) Der Index Jf bedeutet positive Ionen im festen Körper, JL in Lösung.

$$S_{Jf} = -R \ln C_{Jf} + \int_0^T \frac{C_{Jf}}{T} dT \tag{33}$$

setzen, wo

$$\int_0^T \frac{C_{Jf}}{T} dT \text{ möglicherweise } = \tfrac{3}{2} R \ln T + \tfrac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} \tag{33'}$$

ist.

Dann gilt für das Gleichgewicht an der Grenzfläche 1[1])

$$\left\{ \begin{aligned} + R T \lg \frac{C_{Jf}}{C_{JL}} = T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} - \tfrac{3}{2} R) \\ - \left(R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} \right) T - Q_1 + E_1 F, \end{aligned} \right. \tag{34}$$

wo $-Q_1$ die beim absoluten Nullpunkte erforderliche Arbeit ist, um das Ion aus dem festen Metalle durch eine Grenzfläche ohne Spannung in Lösung zu bringen.

Da für das Normalpotential $C_{JL} = \Gamma_{JL} = 1$ ist, erhalten wir

$$\left\{ \begin{aligned} (E_1 - E_2) F = Q_1 - Q_2 + R T \lg \frac{C_{Jf}}{\Gamma_{Jf}} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} - \gamma_{Jf}) dT \\ + R T \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} - R T \ln \frac{(2\pi \mu k)^{3/2}}{N h^3}. \end{aligned} \right. \tag{35}$$

Nun haben wir weiter für das Dissoziationsgleichgewicht im Metall

$$\left\{ \begin{aligned} R T \lg 10^{-6} C_{Jf} \cdot C_E = -J_1 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} + \tfrac{3}{2} R - C_f) dT \\ + \left[R + R \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right] T, \end{aligned} \right. \tag{36}$$

$$\left\{ \begin{aligned} F E_1 = Q_1 - J_1 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (3R - C_f) dT \\ + \left[2 + \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} + \ln \frac{(2\pi m_E k)}{N h^3} \right] R T - R T \lg \frac{C_{Ef}}{10^6} \end{aligned} \right. \tag{37}$$

und die entsprechende Gleichung für das Metall 2. J_1 bedeutet dabei die Ionisationswärme im Metall beim absoluten Null-

1) Wenn in den Integralen R auftritt, ist natürlich an der unteren Grenze Null als Integralwert zu setzen, da die untere Grenze durch die Entropiekonstante berücksichtigt wird.

punkt, der Zersetzungsgrad ist so gering angenommen (was die Zahlenrechnung bestätigt), daß die „aktive Masse" des neutralen Metalles konstant gesetzt werden kann. Setzen wir Gleichung (36) in (35) ein und berücksichtigen (32), so erhalten wir für $E_1 - E_2 + E_3 = E$ genau dasselbe Resultat wie in (15), da $-J_1 + Q_1 - Q_2 + J_2 = U_0 - V_0$ ist.

Ist das Metall 1 n-wertig, so tritt in (37) einfach nE_1 an die Stelle von E_1. Wenn im Metall das zweite Elektron erst nach dem ersten abdissoziieren kann, wie wir annehmen wollen (da sonst bei ungleicher Anordnung der zwei Elektronen zwei verschiedene einwertige positive Ionen im Metall bestehen würden), so treten außer (36) noch folgende Gleichungen auf:

$$(38)\quad \left\{ R T \lg \frac{C^{(2)}_{Jf}\, C_E}{10^3\, C^{(1)}_{Jf}} = -J_2 + T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C^{(2)}_{Jf} + \tfrac{3}{2}R - C^{(1)}_{Jf})\, dT + RT + RT \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3}. \right.$$

Da $-\Sigma J_n + Q_1^{(n)} = U_0$ ist, so stimmt das Resultat wieder mit dem ersten Teil.

Für die Zahl der Elektronen in 1 cm³ erhalten wir bei einem einwertigen Metall, wenn a der den Elektronen, b der den positiven Ionen zur Verfügung stehende freie Raum ist (< 1), aus $b\, C_{Jf} = a\, C_{Ef}$

$$\lg V = \lg N\sqrt{b\,a} - \frac{J_1}{2RT} + \frac{3}{4}\ln T + \frac{1}{2R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_{Jf} - C_f)\, dT + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3}.$$

Wir wissen, daß J_1 von der Größenordnung RT ist, C_{Jf} wird von C_f auch nicht sehr verschieden sein. Nun ist

$$\frac{1}{2}\lg^{10} \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} = 0{,}78556 - 5.$$

Wir haben also für $T = 291$ (J_1 und C in Kalorien)

a) allgemein

$$\lg^{10} \frac{V}{N}\sqrt{\frac{1}{a\,b}} = 0{,}13348 - 2 - \frac{J_1}{9{,}14\,T} + \frac{1}{9{,}14}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_{Jf} - C_f)\, dT,$$

b) für (33')

$$\lg^{10}\frac{V}{N}\frac{1}{\sqrt{a\,b}} = 0{,}86648 - 4 + \frac{3}{4}\lg^{10} M - \frac{J_1}{9{,}14} + \frac{1}{9{,}14}\int_0^T \frac{d\,T}{T^2}\int_0^T \left(\frac{3}{2}R - C_f\right) d\,T$$

(M Atomgewicht). Die Annahme, daß die Elektronenkonzentration sehr klein ist, ist also gerechtfertigt. Bei mehrwertigen Ionen ist die Rechnung komplizierter. Da

$$\frac{a}{b}\,C_E = C^{(1)}{}_J + C^{(2)}{}_J + C^{(3)}{}_J$$

ist, muß man eine algebraische Gleichung $n+1$ten Grades lösen. Wenn nicht

$$-J_2 + T\int_0^T \frac{d\,T}{T^2}\int_0^T (C^{(2)}{}_{Jf} - C^{(1)}{}_{Jf})\,d\,T > R\,T,$$

so überwiegt im Metall die erste Dissoziation und wir können Formel (38) auch dann beibehalten.[1])

Für das Kontaktpotential erhalten wir

$$(39)\quad \begin{cases} 2E_2 = \dfrac{2RT}{F}\lg\dfrac{C_E}{\gamma_E} = -\dfrac{1}{F}(J_1 - J_2) + \dfrac{T}{F}\displaystyle\int_0^T \frac{d\,T}{T^2}\int_0^T [(C_{Jf} - C_f) \\ \qquad\qquad - (\gamma_{Jf} - \gamma_f)]\,d\,T + \dfrac{RT}{F}\lg\dfrac{b\,\alpha}{a\,\beta} \text{ im Fall a),} \\ \text{im Fall b) tritt } \dfrac{3}{4}\lg^{(10)}\dfrac{M_1}{M_2} \text{ hinzu.}\ ^2) \end{cases}$$

§ 6. Gaselektroden.

Zur Herstellung von Gaselektroden benutzt man platinierte Platinelektroden, in denen sich das Gas leicht löst.

Bei Wasserstoffelektroden ist die Konzentration der ge-

---

1) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. **41**. p. 45. 1913. Außerdem folgt dies daraus, daß infolge der Kleinheit der Kontaktpotentiale die C_E von Metall zu Metall nicht sehr variieren können. Ein Kontaktpotential von 0,017 Volt bedeutet $C_E = 2\,\Gamma_E$.

2) Hätten wir in (36) die aktive Masse des neutralen Metalles nicht konstant, sondern etwa gleich C genommen, so hätten wir dies auch in Formel (3) bei Berechnung des Dampfdruckes tun müssen.

lösten neutralen Wasserstoffatome, wenn der äußere Druck 1 Atm. ist,

$$(40)\quad \begin{cases} RT \lg \frac{C_H}{1000} = + \frac{RT}{4} \ln T + \frac{RT}{2} \left[\ln \frac{C_H (\pi m k)}{N h^3} - \ln \frac{(8\pi^3 i k)}{h^3} \right] \\ \qquad\qquad + \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{H_2}}{1000} - \frac{Q_1 - \varrho}{2} . \end{cases}$$

Hierbei ist das gelöste Wasserstoffgas so wie in flüssiger Lösung behandelt (Annahme A, spezifische Wärme $\frac{3}{2} R$). Für das Elektronengleichgewicht im Metall gilt:

$$(41)\quad RT \lg \frac{C_J C_E}{10^3 C_H} = - J_H + \tfrac{3}{2} RT \ln T + \left(R + R \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^4} \right) T.$$

Für das leichgewicht Lösung/Metall haben wir

$$(42)\quad 1 = C_J e^{-\frac{\lambda + E_2 F}{RT}} .$$

Das ergibt schließlich

$$(43)\quad \begin{cases} E_2 F = + \frac{RT}{4} \ln T + \frac{RT}{2} \ln \frac{(\pi m k)^{3/2}}{N h^3} - \frac{RT}{2} \ln \frac{8\pi^2 i k}{h^2} \\ \qquad + \frac{RT}{2} \ln (C_{H_2} \cdot 10^3) + \frac{\varrho}{2} - \frac{Q_1}{2} - J_1 + \left[\frac{3}{2} \ln T \right. \\ \qquad\qquad \left. + 1 + \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right] RT - RT \ln \frac{C_E}{1000} . \end{cases}$$

Nun wissen wir, daß das Eintauchen in Wasserstoff die Leitfähigkeit von Platin nicht merklich ändert; es muß also auch die Elektronenzahl merklich die gleiche sein wie bei reinem Platin

$$(44)\quad C_E = C_{E\,\mathrm{Pt}} .$$

Es zerfällt also $E_2 F$ so wie $E_1 F$ in Formel (37) in drei Teile:

Der erste stimmt mit dem thermodynamisch abgeleiteten

$$\frac{RT}{2} \lg G + \frac{RT}{2} \lg C_{H_2} - \frac{Q_1}{2} - J_H \text{ (bzw. bei } E_1 \; RT \lg P - U)$$

überein. Der zweite in der eckigen Klammer hebt sich gegen den genau gleichen Ausdruck an der anderen Elektrode weg

$$- RT \lg \frac{C_E}{1000}$$

und der entsprechende Ausdruck an der anderen Elektrode hebt sich gegen E_3, das Kontaktpotential zwischen Platin und dem Metall der anderen Elektrode. Für Elektroden mit

elektronegativen Gasen (z. B. Fluor) gilt Formel (40) unverändert, dagegen steht an Stelle der Formel (41)

$$(41)\quad RT\lg\frac{C_F\,C_E}{C_J\,10^3} = -J_F + \frac{3}{2}RT\ln T + RT\left(1+\ln\frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{Nh^3}\right),$$

da das Ion durch Vereinigung des Atoms mit einem Elektron statt durch Abgabe eines solchen entsteht. Für (42) gilt

$$(42)\quad 1 = C_J\,e^{-\frac{1-E_2F}{RT}}$$

Auch hier ist

$$C_E = C_{E\,\mathrm{Pt}}.$$

Für den Potentialsprung finden wir

$$(43)\quad \left\{\begin{aligned} E_2F = &-\frac{RT}{4}\ln T - \frac{RT}{2}\ln\frac{(\pi m k)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{RT}{2}\ln\frac{8\pi^3 i k}{h^3} \\ &-\frac{RT}{2}\ln\frac{C_{F_2}}{1000} - \frac{\varrho}{2} + \frac{Q_1}{2} - J_F + \left[\frac{3}{2}\ln T + 1\right. \\ &\left. + \ln\frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{Nh^3}\right] RT - RT\lg\frac{C_E}{1000}. \end{aligned}\right.$$

Die Diskussion dieser Formel verläuft wörtlich so wie die von (43).

Würde durch die Lösung der Gase eine Leitfähigkeitsänderung der Elektrode eintreten, also die Elektronenzahl verändert werden, d h. wäre in der Gleichung[1])

$$(45)\quad b_1\,C_{JH} + b_2\,C_{JPt} = a\,C_E$$

C_{JH} nicht mehr zu vernachlässigen, so würde natürlich auch das Kontaktpotential des Platins entsprechend geändert unsere Diskussion würde weiter getlten.

§ 7. Die Helmholtzsche Gleichung.

Für die ganze Zelle gilt die Helmholtzsche Gleichung

$$(45')\quad FE - U = T\frac{dEF}{dT}\ (U \text{ Wärmetönung bei der Temperatur } T).$$

Bei Berücksichtigung der Komplexbildung [Gleichung (20)] und der gemessenen Werte $E_{exp.}$ bedeutet U die Lösungswärme L. Dagegen gilt für das Einzelpotential E_1 [Formel (37)]

---

1) Eigentlich wäre auch noch die Konzentration von H_2 zu berücksichtigen.

$$(46)\quad \begin{cases} E_1 F - T\frac{d E_1 F}{d T} = Q_1{}^0 - J_1 + \int_0^T (3R - C_f)\,dT \\ \quad + RT^2 \frac{d}{dT} \lg C_E = Q_1{}^0 - J_1 + \int_0^T (3R - C_f)\,dT + \frac{J_1}{2} \\ \quad + \frac{1}{2}\int_0^T \left(C_{Jf} + \frac{3}{2}R - C_f\right) dT = (Q_1 - J_1)_T + \left(\frac{J_1}{2}\right)_T. \end{cases}$$

Die Wärmetönung beim Überführen von 1 g-Atom festen neutralen Metalles in 1 g-Atom gelöster Metallionen, die sogenannte „Ionisationswärme“ [1]) des Metalles, unterscheidet sich also von dem Wert

$$E_1 F - T\frac{d F E_1}{d T}$$

um die halbe Wärmemenge, die die Dissoziierung von 1 g-Atom *im festen Metall erfordert.*[2]) Natürlich ist

$$(47)\qquad F E_2 - T F \frac{d E_2}{d T} = RT^2 \frac{d}{dT} \lg \frac{C_E}{\Gamma_E} = \left(\frac{J_1 - J_2}{2}\right)_T.$$

Für die Gaselektrode finden wir analog

$$(46')\qquad F E_2 - T\frac{d F E_2}{d T} = U_T + \left(\frac{J_{Pt}}{2}\right)_T.$$

Allerdings ist für die normalen Metalle J nicht sehr groß[3]), für gewöhnliche Temperaturen etwa von der Größenordnung 600 cal ($J/2F \sim 0{,}012$ Volt).

§ 8. Zusammenhang der vorliegenden Arbeit mit einigen früheren.[4,5])

Die hier besprochene Aufgabe wurde schon früher zu lösen versucht[4]), doch ergab der Vergleich mit den Meßergebnissen Widersprüche, die zu Zweifeln an der Richtigkeit der Annahme B führten. Von den jetzigen Rechnungen unterscheiden sich die damaligen in folgenden Punkten:

1. Es wurde die „aktive Masse“ des neutralen Metalles nicht konstant, sondern gleich der Menge der unzersetzten

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 11. p. 501. 1893.

2) Es ist also so, als ob auf das Ion die Energie

$$Q_1 - \frac{J_1}{2},$$

auf das Elektron die Energie $J'_1/2$ entfiele.

3) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. p. 45. 1913.

4) K. Herzfeld, Physik. Zeitschr. 16. p. 354. 1915. Hier sei erwähnt, daß l. c. in der Formel nach Formel (12) im Nenner „*unzersetzte* Moleküle“ stehen muß.

5) A. Smits, l. c.

Atome gesetzt. Da nur wenig zersetzt ist, fällt das nicht ins Gewicht, der Unterschied äußert sich bloß in den dort auftretenden Reihenentwicklungen.

2. Es ist das Kontaktpotential vernachlässigt, das damals berechnete Potential ist also bloß $E_1 - E_2$.

3. Die Rechnungen sind nicht auf die Wasserstoffelektrode, sondern auf den Nullpunkt bezogen, so daß der auf Wasserstoff bezügliche Teil

$$-\frac{RT}{2} \lg G - U_H$$

wegfällt; $-U_H$ ist nach der Helmholtzschen Gleichung für die Einzelelektrode aus den gemessenen Werten von E_H und

$$T \frac{dE_H}{dT}$$

berechnet. Dabei ist allerdings der in § 7 erwähnte Fehler $J_H/2$ gemacht, der aber nicht ins Gewicht fällt; dafür kommt die Abweichung K_H nicht vor.

Unter diesen Einschränkungen stimmen die damaligen Formeln mit den jetzt erhaltenen vollkommen überein. Die l. c. gefundenen Widersprüche erklären sich teilweise durch unrichtig angenommene Zahlwerte, hauptsächlich aber durch die damals nicht berücksichtigte Komplexbildung. Die Gesetzmäßigkeit konnte damals infolge des ungenügenden Zahlenmaterials nicht erkannt werden.

Smits und Aten[1]) betrachten das Gleichgewicht zwischen Ionen und Elektronen im Metall und in der Lösung. Wenn man nur eine Elektrode in Rechnung zieht, kann man nämlich auch für die Elektronen Gleichgewicht an der Grenzfläche Metall/Lösung annehmen[2]), ohne die Rechnungen zu ändern; dann muß die hemmende halbdurchlässige Wand an der Trennungsfläche der beiden Lösungen angenommen werden, was physikalisch sehr unwahrscheinlich ist. Smits und Aten benutzen nun die gemessenen Potentiale, um die Gleichgewichtskonstanten der Ionen und Elektronen („Löslichkeitsprodukte") auszurechnen und machen hiervon chemische Anwendungen, indem sie Vorgänge, die man sonst unter Verwendung der Zersetzungsspannung erklärt, anschaulich dar-

1) A. Smits und A. H. W. Aten, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**. p. 1. 1916.

2) Wie dies auch in der vorher besprochenen Arbeit der Fall war, die auch nur eine Elektrode berücksichtigt.

stellen. Doch kann man sich wohl nicht mit allen Folgerungen einverstanden erklären. Die Erklärung der anodischen Polarisation durch Verarmung an Ionen und Elektronen in der festen Metalloberfläche erscheint mir deshalb unwahrscheinlich, weil sich eine Änderung der optischen Eigenschaften (Abnahme der Absorption der Oberflächenschicht) ergeben würde und der Physiker gewohnt ist, Elektronengleichgewichte im Metall als sich unendlich schnell einstellende Zustände zu betrachten. Die etwas unklaren Betrachtungen l. c. p. 145 über gegenseitige Mitführung von Ionen und Elektronen können sich nur auf den Einfluß des Potentials auf die Konzentration in der Lösung beziehen. Die Betrachtungen p. 146 über den Potentialunterschied verschiedener unangreifbarer Elektroden sind für das Einzelpotential richtig, doch werden sie für die ganze Zelle durch das Kontaktpotential kompensiert (vgl. p. 157 dieser Arbeit).

Zusammenfassung.

1. Unter der Annahme, daß die Entropiekonstante des gelösten Ions gleich der des entsprechenden Atoms ist, wird das Normalpotential für feste und gasförmige Elemente berechnet.

2. Die Zahlenrechnungen ergeben Abweichungen gegen die Messung, die bei Elementen gleicher Ionenbeweglichkeit gleich sind. Sie werden daher auf Komplexbildung der Ionen mit Wasser zurückgeführt.

3. Es lassen sich Formeln für die Löslichkeit von Salzen angeben.

4. In offenen Zellen sind nur die positiven Ionen im Gleichgewicht, für die Elektronen stellt sich das Gleichgewicht nur sehr langsam her, wodurch die Zelle erst angenähert reversibel wird. Nebenbei wird der Mechanismus halbdurchlässiger Wände besprochen.

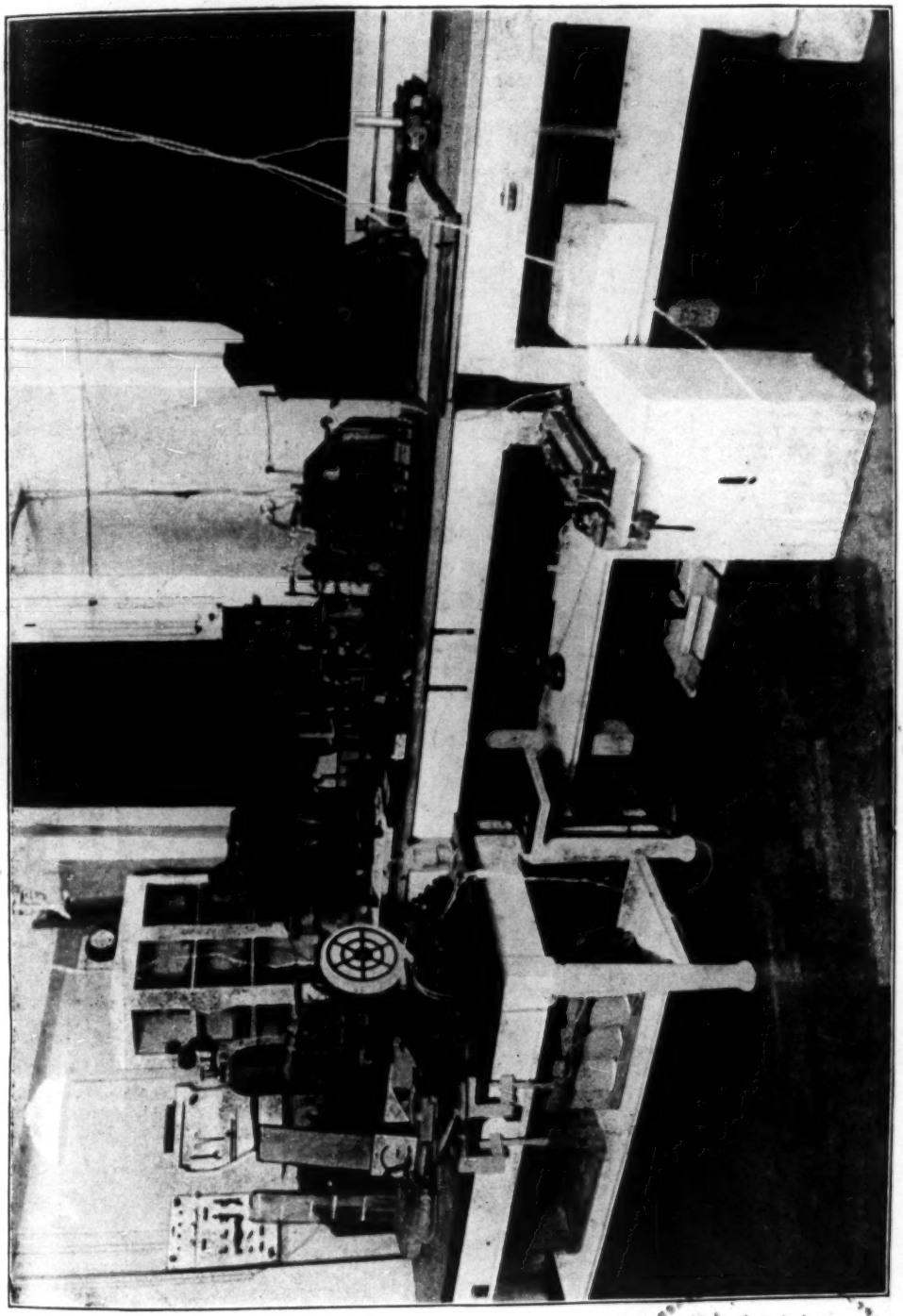
5. Das Einzelpotential, Kontaktpotential und die Elektronenzahl in Metallen wird berechnet.

6. Die Helmholtzsche Gleichung (Zusammenhang zwischen maximaler Arbeit und Wärmetönung) ist auf Einzelpotentiale nicht genau anwendbar.

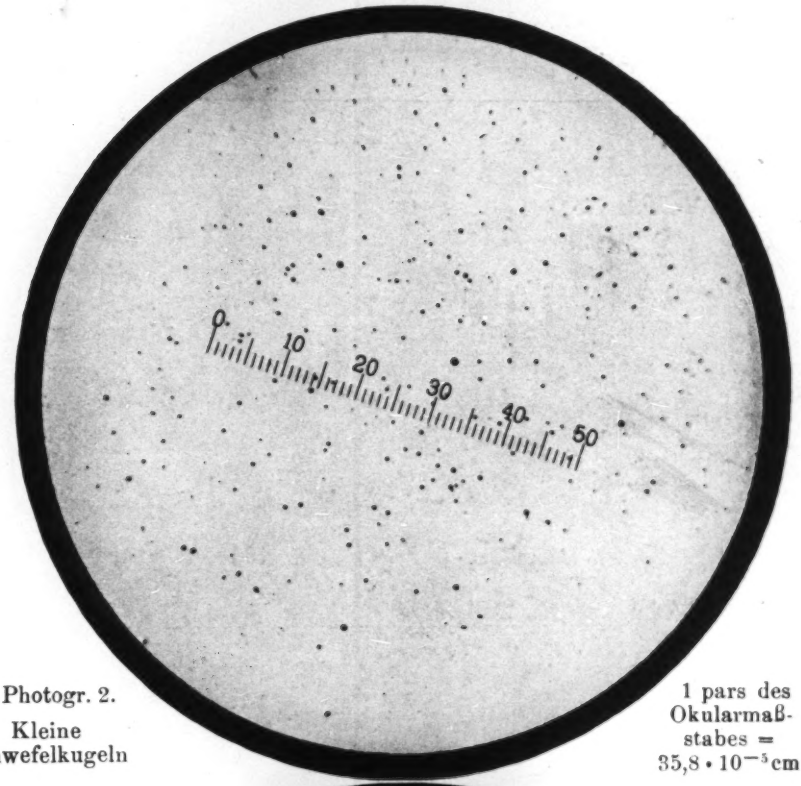
Im Felde, Juli 1917.

(Eingegangen 23. Februar 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

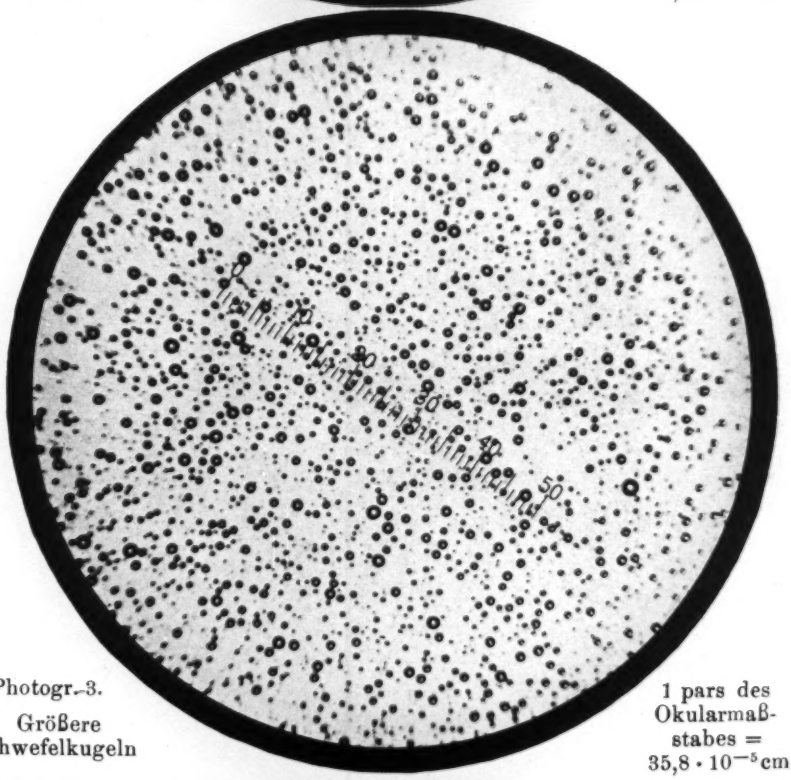


Versuchsanordnung zur Messung der Photophorese.



Photogr. 2.
Kleine Schwefelkugeln

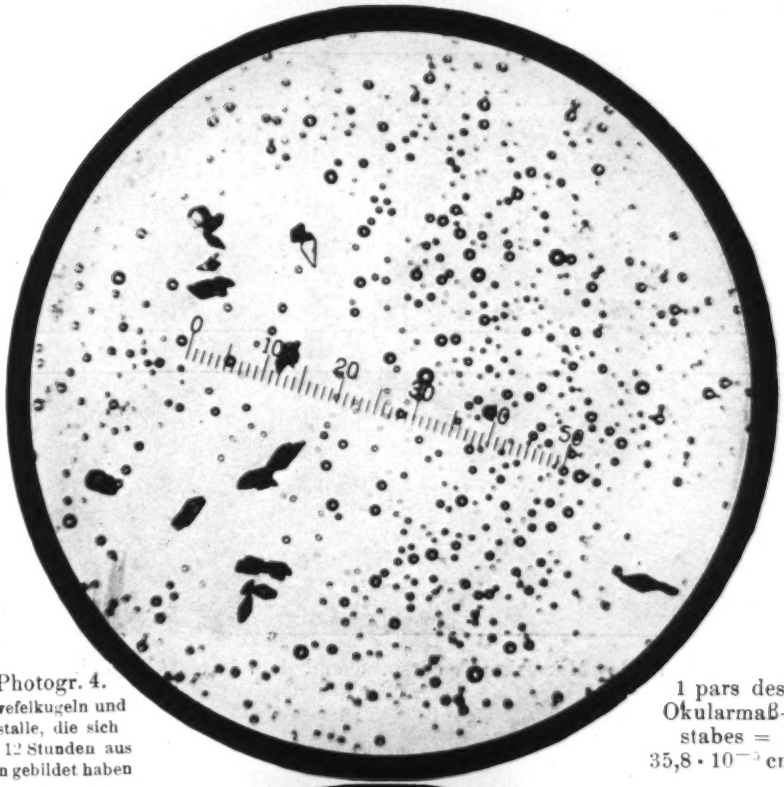
1 pars des Okularmaßstabes = $35{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm



Photogr. 3.
Größere Schwefelkugeln

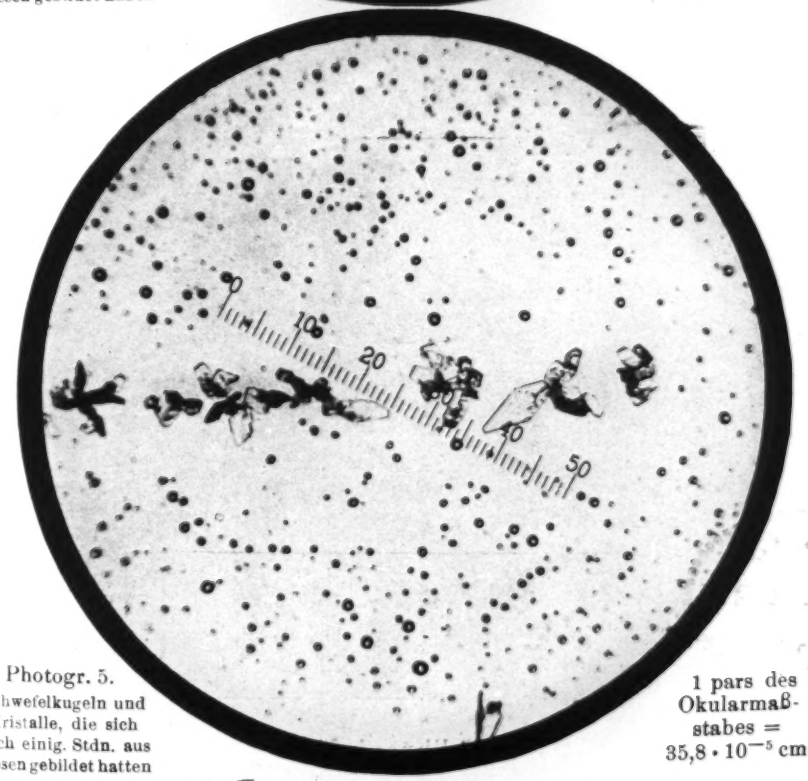
1 pars des Okularmaßstabes = $35{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm

F. Ehrenhaft.



Photogr. 4.
Schwefelkugeln und Kristalle, die sich nach 12 Stunden aus diesen gebildet haben

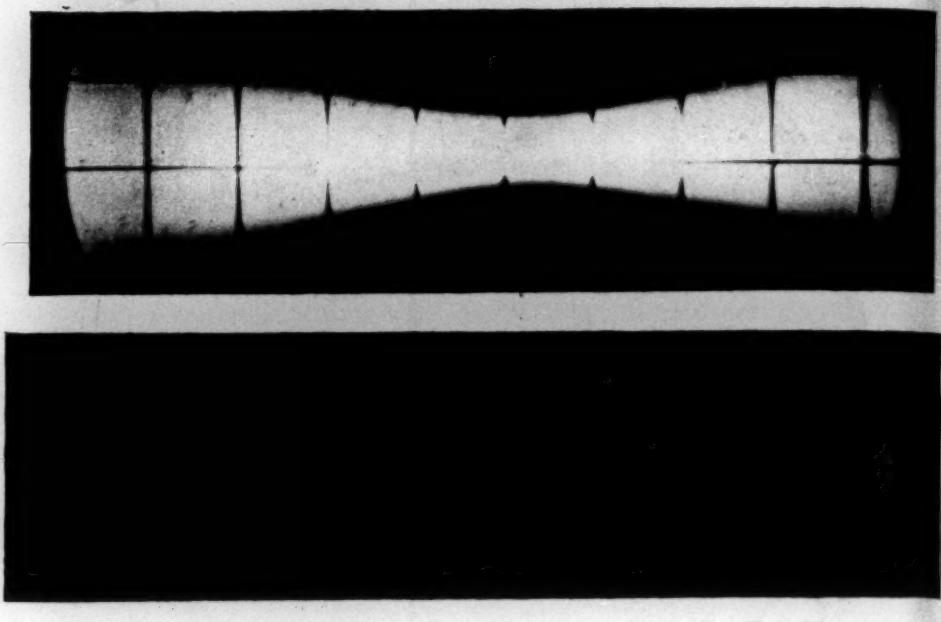
1 pars des Okularmaßstabes = $35{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm



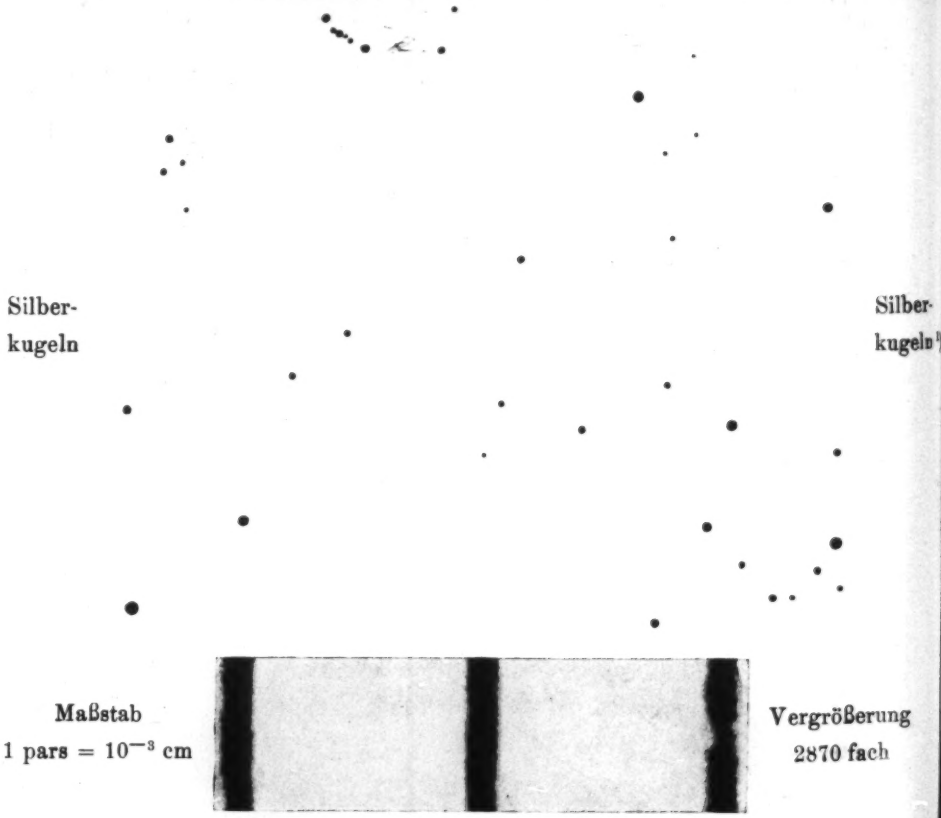
Photogr. 5.
Schwefelkugeln und Kristalle, die sich nach einig. Stdn. aus diesen gebildet hatten

1 pars des Okularmaßstabes = $35{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm

F. Ehrenhaft.



Gesichtsfeld des Mikroskopes entsprechend dem Kreis *K*. (Vgl. Fig. 1.)



F. Ehrenhaft.

1) Gehört zur Abhandlg. „Über die Teilbarkeit der Elektrizität", Ann. d. Phys. 56. p. 43. 191

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

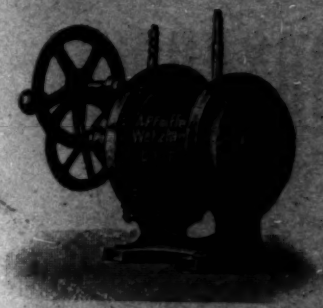
Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

System Gaede, D.R.P. angemeldet

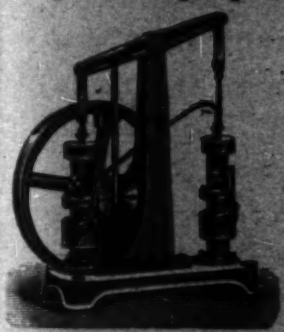


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



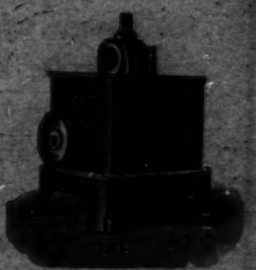
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. Yngve Björnstahl. Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten 161
2. H. Dember und M. Uibe. Über die spektrale Polarisation des diffusen Sonnenlichts in der Erdatmosphäre 208

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 11.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten;* *von Yngve Björnståhl.*

I. Die Lichtextinktion anisotroper Flüssigkeiten.

Als Lehmann[1]) in den neunziger Jahren erst die Ansicht, daß die kristallinischen Flüssigkeiten aus einer Komponente beständen, aussprach, wurde ein lebhafter Widerspruch erregt, der übrigens noch nicht völlig beseitigt ist. Die trüben Flüssigkeiten, die man kannte, Suspensionen oder Emulsionen, waren Gebilde, von mindestens zwei Komponenten zusammengesetzt. Es lag auf der Hand, zu vermuten, daß es sich hier um etwas Ähnliches handelte.

Mit diesem Ausgangspunkte wurden eine Menge vergleichender Versuche gemacht, um die hypothetischen Emulsionen, z. B. durch Kataphorese, Zentrifugieren usw. zu klären. Man suchte überhaupt Analogien zwischen den kristallinischen Flüssigkeiten und Zweikomponentensystemen nachzuweisen.

De Kock[2]) war der erste, der ihre Absorptionsspektra untersuchte. Christiansen[3]) hatte gefunden, daß Systeme von zwei Komponenten, die denselben Brechungsindex, aber verschiedene Dispersion haben, eine selektive Absorption, eine deutliche Färbung des durchgehenden Lichtes hervorbringen. Diese Färbung ist außerdem mit der Temperatur veränderlich. De Kock untersuchte p-Azoxyanisol spektroskopisch, stellte aber fest, daß die durchsichtige und die trübe Phase dasselbe Absorptionsspektrum besitzt.

Schenck[4]) hat die Veränderung der Trübungsintensität mit der Temperatur untersucht. Geht man von der Emulsionshypothese Tammanns aus, so ist die klare Phase als eine Lösung einer Verunreinigung in der Grundsubstanz anzusehen. Bei dem Trübungspunkte wird die eine Komponente

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 40. p. 401. 1890; vgl. Ann. d. Phys. 5. p. 236. 1901.

2) A. C. De Kock, Zeitschr. f. physik. Chemie 48. p. 166. 1904.

3) C. Christiansen, Wied. Ann. 23. p. 298. 1884.

4) R. Schenk, Ann. d. Phys. 9. p. 1053. 1902.

tropfenweise abgetrennt. Die Menge abgeschiedener Tropfen muß eine Temperaturfunktion sein und die Trübungsintensität bei sinkender Temperatur zunehmen. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Glansschen Spektrophotometers ausgeführt. Bei der Untersuchung wurde ein Gebiet in Gelb $\lambda = 591 - 576\ \mu\mu$ benutzt. Die Substanz, p-Azoxyanisol, befand sich in einem Troge, der so bemessen war, daß die Dicke der absorbierenden Schicht 0,5 mm betrug. Der Trog wurde auf 150° erwärmt und wurde dann vor dem Spalte des Spektrophotometers der freiwilligen Abkühlung überlassen. Die Extinktion der kristallinischen Flüssigkeit zeigte bei der Abkühlung keine Verstärkung, sondern erwies sich als völlig konstant.

Im Zusammenhange mit den schon im Jahre 1914 begonnenen und von Prof. The Svedberg angeregten Untersuchungen über den Einfluß der elektrischen und magnetischen Felder auf die Lichtextinktion der anisotropen Flüssigkeiten habe ich auch einige Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten der Lichtextinktion gemacht.

Die Versuchsanordnung.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines König-Martensschen Spektrophotometers (Fig. 1, *F*) ausgeführt, für dessen nähere Beschreibung wir auf diese Annalen (p. 986. 1903) verweisen. Die Substanz befand sich in der Küvette *G*, die in einen Ölthermostaten *T* niedergesenkt war. Es ist mit großen Schwierigkeiten verbunden; eine Küvette aus Glas herzustellen, welche die Erhitzung auf höhere Temperaturen verträgt. Schließlich wurde von Leybolt-Köln eine brauchbare Küvette, die mit Zinkborat gekittet war, erhalten. *B* ist die Beleuchtungsanordnung, *H* eine Quecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau nebst Vorschaltungswiderstand ω. Das Aussehen des Thermostaten, der aus Messing hergestellt ist, geht aus der Fig. 2 hervor. Die Beobachtungen wurden durch die Fenster *F* gemacht. Als Badeflüssigkeit diente Paraffinöl. Es erwies sich als sehr schwierig, die Fenster zu dichten; das Öl durchdringt nämlich bei höheren Temperaturen gewöhnliche Packung (Leder usw.) und vereitelt völlig die Messungen. Nach mehreren mißlungenen Versuchen ergab sich, daß weiches Blei sich mit Vorteil als Packung benutzen ließ. Auf diese Weise wurde eine beinahe vollständige Dichtung erhalten. Der Thermostat wurde durch einen Widerstand $= 60\ \Omega$

geheizt, 0,2 mm Nickelindraht, der um den durch eine dünne Asbestschicht isolierten Teil gewickelt war. Außerhalb des Drahtes befinden sich 5—6 Asbestplatten, und das Ganze ist von einer dünnen Hülle aus blankem Messing umgeben. Durch den Widerstand *W* (Fig. 1) wurde der Heizungsstrom nach der gewünschten Temperatur geregelt (1,1—1,3 Amp.). Der Deckel ist auch mit Bleidichtung versehen und durch 6 Schrauben an dem unteren Teile befestigt. Die Temperatur

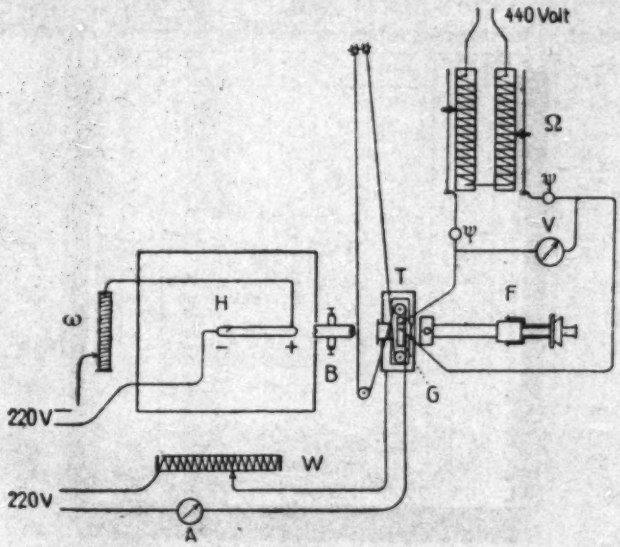


Fig. 1.

wurde mit Hilfe eines durch das Loch *M* getauchten Thermometer, dessen Kugel in gleicher Höhe wie die absorbsierende Schicht ist, bestimmt. Das Öl wurde mittels zwei durch einen Elektromotor betriebene Rührer in kräftige Bewegung versetzt. Durch zwei Zwischenwände aus dünnem Bleche, unten mit Löchern versehen, wurde eine völlig regelmäßige Strömung bewirkt. Weil Paraffinöl bei höherer Temperatur einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt, wurde der Raum zwischen der Küvette und dem Deckel mit Sämischleder gedichtet. Die Küvette war durch 3 Schrauben an der senkrecht beweglichen Stativplatte *S*, die längs den 3 Stativen *T* verschiebbar war, befestigt und wurde durch dieselben Schrauben K_1 K_2 K_3 so orientiert, daß die gegen das Spektrophotometer gekehrten Flächen der Küvette und des Fensters parallel

wurden. Der Thermostat wurde dann so gedreht, daß die Kollimatorachse eine Normale des Fensters bildete.

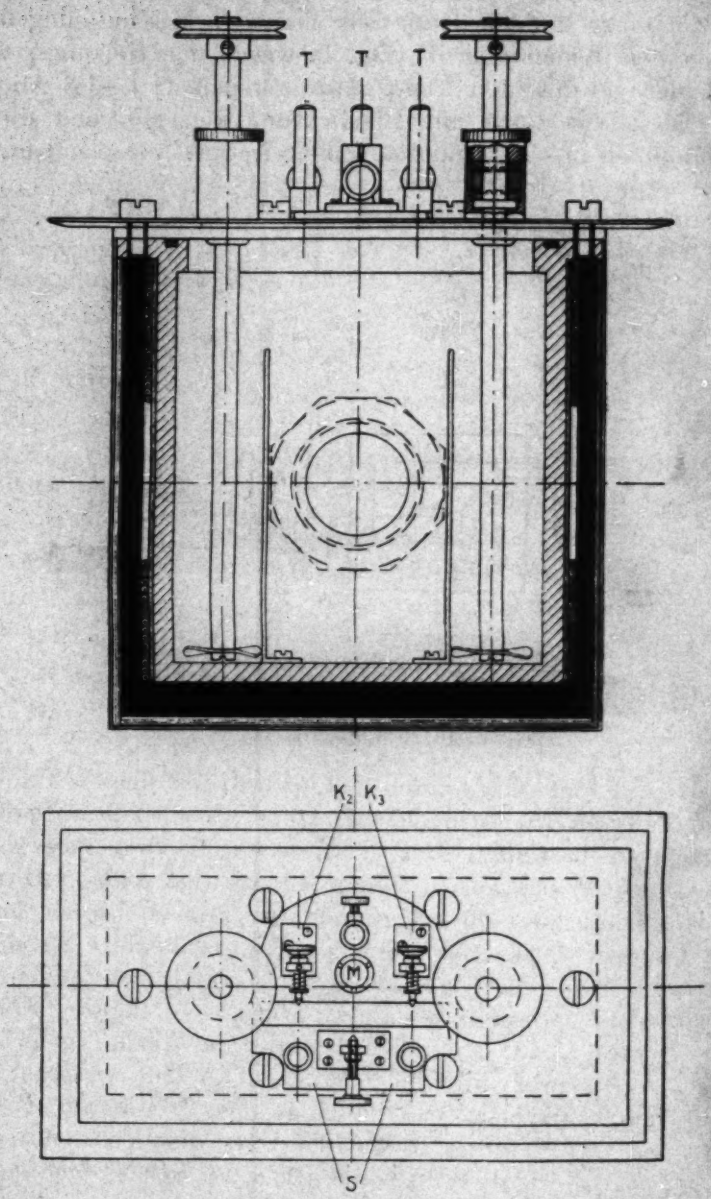


Fig. 2.

Weil Paraffinöl durch andauernde Erhitzung gelb gefärbt wird, wurde das Öl, sobald man die kleinste Schattierung in Gelb bemerken konnte, gewechselt. Um diesen Einfluß ferner zu eliminieren, wurde bei den Extinktionsmessungen die Methode des Schulzeschen Glaskörpers benutzt, d. h. es wurde der Unterschied der Extinktion zwischen zwei Schichten verschiedener Dicke bestimmt. Der Glaskörper bestand bei der Mehrzahl der Messungen von einer Glasplatte von 0,89 mm Dicke.

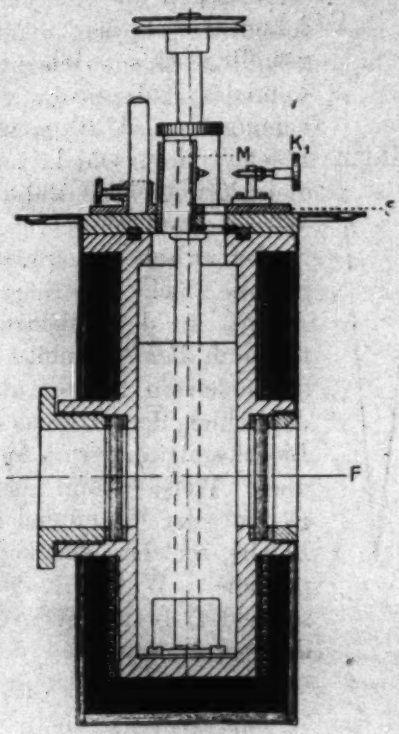


Fig. 2.

Um das magnetische Feld der Heizungsspirale zu eliminieren, war der obere Teil (über den Fenstern) der Heizungsspirale in entgegengesetzter Richtung gegen den niederen gewickelt. Das resultierende Feld in der anisotropen Flüssigkeit, die sich zwischen den beiden Teilen befand, ist gleich Null.

Bei einem Versuche (Azoxyanisol, p. 175, Tab. 4) waren diese Vorsichtsmaßregeln nicht vorgenommen worden. Nach Svedberg[1]) ist inzwischen ein Feld von mindestens 100 Gauß erforderlich, um eine merkliche Änderung der Leitfähigkeit hervorzurufen. Das Feld erreichte aber zufolge der Heizungsspirale höchstens 5—10 Gauß, und seine Einwirkung dürfte deshalb vernachlässigt werden.

Die Beleuchtungsbedingungen.

Um die Beleuchtungsanordnung zu konstruieren, wurde der Gesichtsfeldwinkel des Spektrophotometers, d. h. der körperliche Winkel, innerhalb welchem ein leuchtender Punkt

1) The Svedberg, Ann. d. Phys. **44.** p. 1134. 1914.

sich befinden muß, um Licht in das Spektrophotometer zu werfen, bestimmt. Wenn eine große beleuchtete Fläche senkrecht gegen die Kollimatorachse vor den Spalt gestellt wird, so erscheint, wenn das Okularnicol weggenommen wird, die ganze Fläche des Objektives gleichförmig beleuchtet. Wird ein undurchsichtiger Schirm zwischen den Spalt und die Fläche eingeführt, so tritt an der Objektivfläche in dem Augenblicke ein Schatten hervor, als der Schirm den wirksamen Lichtkegel tangiert. Auf diese Weise kann das Gebiet der leuchtenden Fläche, welches der körperliche Winkel ausschneidet, bestimmt werden. Das Aussehen des Gesichtsfeldwinkels ist

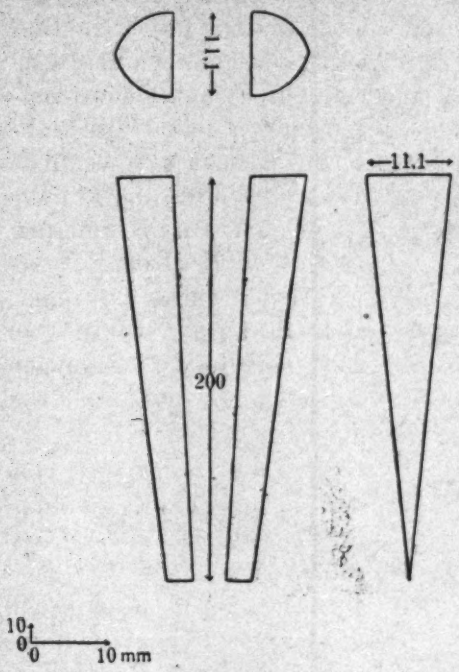


Fig. 3.

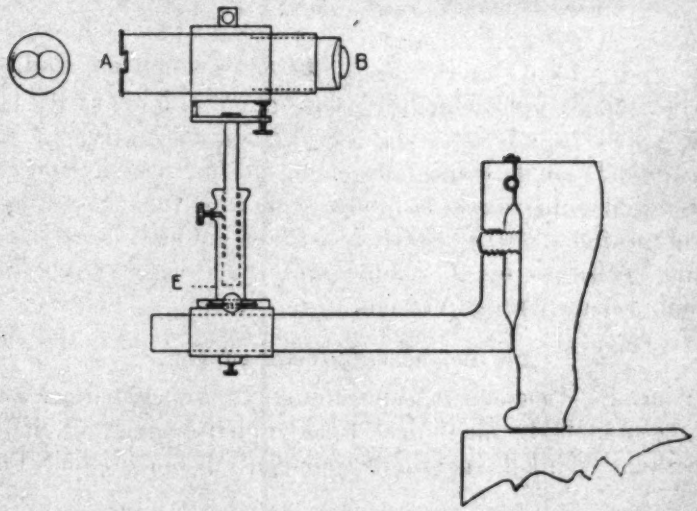


Fig. 4.

aus der Fig. 3 ersichtlich. Auf Grundlage derselben wurde die Beleuchtungsanordnung konstruiert (Fig. 4). Der von Martens[1]) angegebene Grundsatz, daß man denselben Teil der Lichtquelle benutzt, um die beiden Spalten zu beleuchten, ist befolgt worden (Fig. 5). Die Milchglasscheibe *A* (Figg. 4 u. 5), welche als sekundäre Lichtquelle dient, deckt den Beleuchtungsspalt. *B* ist ein aus drei Linsen zusammengesetztes System, welches zwei reelle Bilder *A'* des Beleuchtungsspaltes ergibt. Die Fig. 4a deutet an,

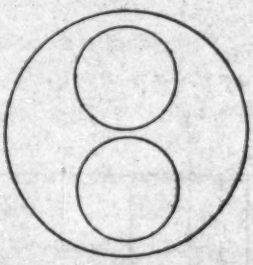


Fig. 4a.

wie die Linsen *D* und *D'* aus einer größeren Linse geschnitten sind. Das System hat eine Brennweite von 5 cm. Das Beleuchtungsrohr wird von einem Stativ, das längs einem an dem Spektrophotometer befestigten Arme verschoben werden kann, getragen. Der Stativteil *E* gleitet in einer Spur, welche Anordnung eine Verschiebung seitwärts erlaubt. Das Rohr ist schließlich nach zwei Richtungen lenkbar.

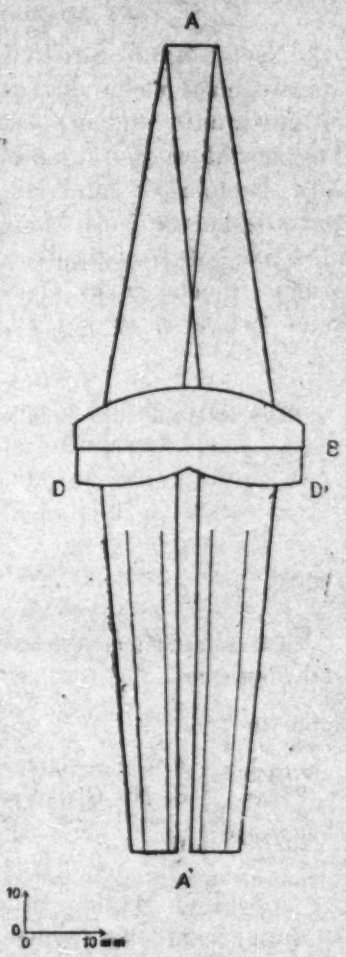


Fig. 5.

Die Beleuchtungsanordnung wird in folgender Weise einjustiert. Nachdem das Nicol weggenommen ist, wird eine

1) F. F. Martens, l. c.

Glühlampe vor die Okularplatte placiert. Das Beleuchtungsrohr wird gedreht, bis die beiden Bilder an der Mattglasscheibe zusammenfallen.

Die Ausführung der Messungen.

Nach sorgfältiger Reinigung wird die Küvette mit einer abgewogenen Menge der resp. Substanz gefüllt, in dem Stativ S festgeschraubt und in das Öl getaucht. Die Küvette und der Thermostat werden orientiert (vgl. p. 163). Der Heizungsstrom wird geschlossen und die Umrührer in Bewegung gesetzt. Der Glaskörper wird verschoben, bis der eine Lichtkegel sich in seiner Mitte befindet. Die Temperatur wird eingestellt. Wenn Gleichgewicht der Temperatur eingetreten ist, sind keine Schlieren in dem Öle vorhanden.

Bezeichnungen.

Die Intensität des einfallenden Lichtes → J_1^0 J_2^0

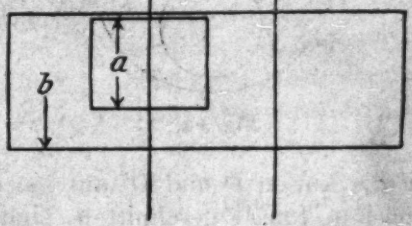


Fig. 6.

Die Intensität des Lichtes nach Passieren durch die				
isotrope Phase	A. Ohne Glaskörper	J_1	J_2	(α_0)
	B. Mit Glaskörper links	J_1'		(α_1)
anisotrope Phase	C. „ „ „	J_1''	J_2''	(α_2)

α ist der Winkel, um den man das Nicol von der Nullstellung, wenn das rechts sichtbare Vergleichsfeld ausgelöscht ist, drehen muß, um gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder hervorzurufen.

Wenn k der Absorptionskoeffizient ist, so ergibt sich

A. $$\frac{J_2}{J_1} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0 = \frac{J_2^0}{J_1^0},$$

B. $$\begin{aligned} J_1' &= J_1^0 e^{-k(b-a)} \\ J_2 &= J_2^0 e^{-kb} \end{aligned} \qquad \frac{J_2}{J_1'} = (\operatorname{tg}^2 \alpha_0) e^{-ka} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1,$$

$$\text{C.} \quad J_1'' = J_1^0 e^{-k(b-a)}, \qquad J_2'' = J_2^0 e^{-kb}.$$

Aus A. und B. erhält man für die isotrope Phase

$$\frac{J_2}{J_1'} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0 e^{-ka} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1,$$

$$k = \frac{2}{a} \log \frac{\operatorname{ctg} \alpha_1}{\operatorname{ctg} \alpha_0}.$$

Und für die anisotrope Phase

$$k = \frac{2}{a} \log \frac{\operatorname{ctg} \alpha_2}{\operatorname{ctg} \alpha_0}.$$

Wendet man statt k den Extinktionskoeffizienten ε, definiert durch $J = J_0 10^{-\varepsilon a}$, an, so berechnet sich

$$\varepsilon = k \, {}^{10}\log e = \frac{2}{a} \, {}^{10}\log \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{\operatorname{ctg} \alpha_0}.$$

Es wäre vorteilhaft gewesen, wenn man den Glaskörper in der anisotropen Flüssigkeit hätte verschieben können. Man hätte dann den Extinktionskoeffizienten ε mit größter Genauigkeit aus den beiden Winkeln α_2 und α_2' bekommen. Doch ist es nicht möglich, diese Methode zu benutzen, weil die Flüssigkeit durch mechanische Einwirkung seine Konfiguration verändert. Es wird deshalb notwendig, den Wert α_0 der isotropen Phase auch für die anisotrope zu akzeptieren.

Die Dicke a des Glaskörpers wurde mit Mikrometerschraube gemessen. Die Änderung der Dicke mit der Temperatur ($< 0{,}1$ Proz.) kann vernachlässigt werden. Die Objektivspaltbreite war 0,3 mm. Weil die Wände der Küvette ziemlich dick waren, mußten die Änderungen der Temperatur ziemlich langsam vor sich gehen, um die Temperaturbestimmung zu ermöglichen. Mit Hilfe der bekannten und besonders bestimmten Schmelz- und Klärungspunkte der Substanzen wurde eine Korrektion erhalten, welche der abgelesenen Temperatur hinzuzufügen ist.

Die Kurvenzeichnung Fig. 7 zeigt die Extinktion in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Versuche mit p-Azoxyphenetol. Die Kurve ist sehr unregelmäßig. Um festzustellen, daß die Diskontinuitäten nicht auf Schlieren in dem Öle beruhten, wurde die Küvette weggenommen und durch eine gefärbte Glasscheibe ersetzt. Die Schwankungen des Extinktionskoeffizienten waren indessen sehr unbedeutend.

Weil das Gesichtsfeld häufig nicht ganz homogen war, muß man die Beobachtungsfehler als ziemlich groß annehmen. Eine Überschlagsrechnung ergibt:

$$10^{-\varepsilon a} = \frac{\mathrm{tg}^2 \alpha}{\mathrm{tg}^2 \alpha_0},$$

$$-a \Delta \varepsilon = 2 \left[\frac{\Delta \alpha}{\mathrm{tg}\, \alpha \cos^2 \alpha} + \frac{\Delta \alpha_0}{\mathrm{tg}\, \alpha_0 \cos^2 \alpha_0} \right] {}^{10}\log e.$$

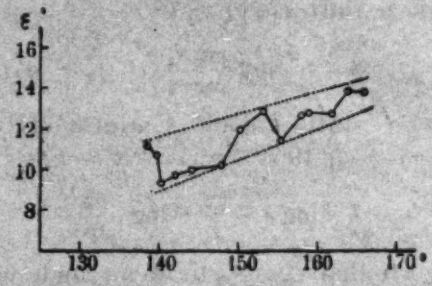


Fig. 7.

Weil hier der relative Fehler von ε gilt, kann man den letzten Ausdruck, der α_0 enthält, vernachlässigen.

$$\left| \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right| = \frac{4}{a \varepsilon} \frac{\Delta \alpha \, {}^{10}\log e}{\sin 2\alpha}.$$

Setzen wir $\Delta \alpha = \pm 0{,}5^0$ und nehmen wir einige Werte aus Tab. 1, so berechnet sich

α	ε	$\Delta \varepsilon$	$\frac{100 \Delta \varepsilon}{\varepsilon}$
22,0°	11,2	0,22	2,0
19,2	12,7	0,24	1,9
17,1	13,4	0,26	1,9

Die α-Werte sind Durchschnittswerte von vier Ablesungen, welche genauer als bis auf 0,5° festgestellt worden sind. Der Einfluß des Beobachtungsfehlers auf das Resultat beträgt ca. 2 Proz. Die Schwankungen der Extinktionskoeffizienten sind inzwischen vom Betrage 20 Proz.

Man muß hieraus schließen, daß die anisotrope Flüssigkeit eine Extinktion besitzt, die nicht konstant ist. Wird die Extinktion bei einer bestimmten Temperatur gemessen, so sind die erhaltenen Werte mit der Zeit veränderlich.

Frägt man nach der Ursache dieser Fluktuationen, so liegt es auf der Hand, sie als Schwankungen der Orientierung

oder eventuell der Größe der Schwärme anzusehen, eine Möglichkeit, die doch sehr unwahrscheinlich ist, weil solche nicht hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet sind.[1])

Man dürfte auch auf die eventuelle Einwirkung der Küvette Rücksicht nehmen. Bekanntlich hat Manguin[2]) Fluktuationen des Lichtes, welches durch eine im longitudinalen Magnetfelde befindliche Schicht von p-Azoxyanisol gegangen war, beobachtet. Die Schwankungen der Extinktion scheinen doch nicht auf dieser Ursache zu beruhen, weil ihre Periode eine andere ist.

Betrachtet man die anisotrope Flüssigkeit von der Seite mit einem schwach vergrößernden Mikroskope, während ein enges Strahlenbündel hineingeschickt wird, so sieht man Schlieren, welche ihr Aussehen wechseln, mit anderen Worten: die Flüssigkeit besitzt eine zufällige Konfiguration, welche eine Schwankung der Extinktion innerhalb gewisser Grenzen gestatten. (In Fig. 7 mit ------ bezeichnet.)

Infolgedessen ist man geneigt, die Schlieren aus einer unregelmäßigen Erhitzung herzuleiten. Es entstehen Strömungen in der Flüssigkeit, die Schwärme werden in kleinen Gebieten orientiert. Aus den folgenden Versuchen ergibt sich indessen, daß eine rasche Erhitzung keinen Einfluß auf die Veränderlichkeit der Schlieren zu haben scheint.

Trägt man die Temperaturen als Abszissen und die Extinktionskoeffizienten als Ordinaten auf, so bekommt man eine Kurve, die hinsichtlich des Temperaturgefälles mehr oder weniger regelmäßig ist. Wenn das Gefälle groß ist, wird die Konfiguration der Flüssigkeit während des Versuches ziemlich beständig; anderenfalls scheint die Struktur sich zu ändern. Bei einem Versuche mit sehr kleinem Temperaturgefälle,

$$\left[= \frac{0{,}3°}{1 \text{ min}}\right],$$

ergab sich die $T\varepsilon$-Kurve (Fig. 8, Tab. 1). Es erhellt trotz der Zickzackform, daß die Extinktion mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Tatsache geht besser aus Diagramm Fig. 9 hervor. Das Temperaturgefälle war bedeutend

1) Vgl. The Svedberg, Ann. d. Phys. 49. p. 437. 1916.
2) Ch. Manguin, Compt. rend. 152. p. 1680. 1911.

größer, ca. 0,6°/1 min; die $T\varepsilon$-Kurve zeigt ein regelmäßigeres Aussehen. Bei noch größerem Temperaturgefälle wird natür-

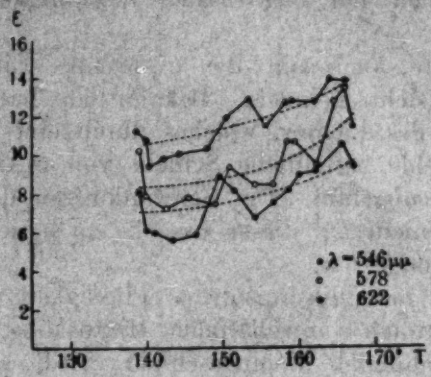


Fig. 8.

Tabelle 1.

$\lambda = 546\ \mu\mu$ $a_0 = 51{,}9$			$\lambda = 578\ \mu\mu$ $a_0 = 52{,}0$			$\lambda = 622\ \mu\mu$ $a_0 = 51{,}8$		
T	a	ε	T	a	ε	T	a	ε
138,5	22,0	11,2	138,8	24,2	10,2	139,0	29,1	8,0
139,8	22,8	10,8	140,0	29,9	7,8	140,0	34,4	6,1
140,3	26,0	9,4	141,0	32,2	6,9	141,1	34,8	5,9
142,2	25,1	9,8	142,7	31,5	7,2	143,3	35,7	5,6
144,3	24,6	10,0	145,4	29,8	7,8	146,4	34,9	5,8
148,0	24,0	10,3	148,2	30,9	7,4	149,5	27,0	8,9
150,4	20,7	11,9	150,9	26,0	9,4	151,5	28,5	8,1
153,2	18,8	12,7	153,8	28,3	8,5	154,3	32,2	6,9
155,5	22,4	11,1	156,4	28,2	8,5	156,7	30,5	7,5
157,8	19,2	12,7	157,8	23,2	10,7	158,3	29,1	8,1
158,8	19,0	12,8	159,2	23,1	10,7	159,8	26,8	9,0
161,8	19,0	12,8	162,1	26,8	9,1	162,1	26,8	9,0
163,9	17,1	13,9	164,5	19,1	12,8	165,2	23,4	10,5
166,0	17,1	13,9	166,0	17,1	13,9	167,2	(27,0)	(9,4)
167,1	Kl. p.		166,9	21,4	11,5			

lich die Temperaturbestimmung illusorisch, obgleich man noch regelmäßigere Kurven erhält (Diagr. Fig. 10 und Tab. 3).

Die im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Versuche beziehen sich auf Azoxyphenetol.

Betreffend p-Azoxyanisol sind die Verhältnisse ganz ähnlich, und zwar nimmt die Extinktion mit abnehmender Temperatur ab (Diagr. Fig. 11 und Tab. 4).

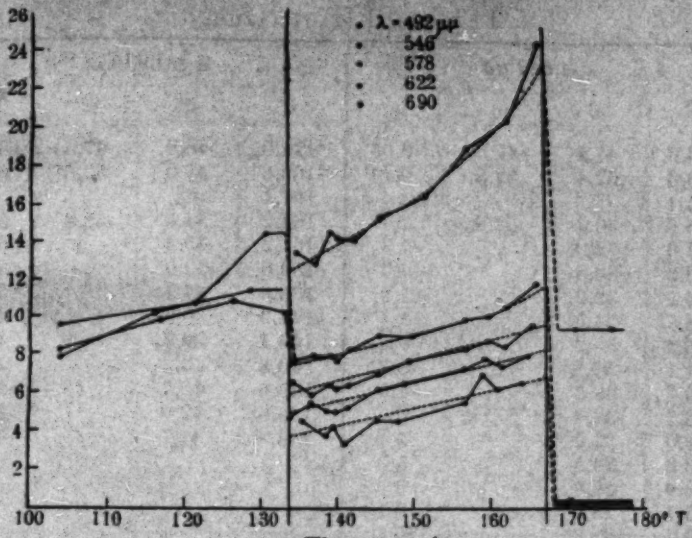


Fig. 9.

Tabelle 2.

$\lambda = 492\ \mu\mu$

T	a	a_0	ε	T	a	a_0	ε
176,0	22,8	47,5	9,25	151,6	14,0		16,3
171,2	27,0	52,8	9,21	145,6	15,7		15,1
167,1				142,0	17,7		13,8
166,1	6,3	52,8	24,2	139,9	17,6		13,9
162,3	9,5		20,2	139,0	17,0		14,2
159,8	13,5		16,6	137,0	20,2		12,5
156,8	10,9		18,8	134,6	19,1		13,1

$\lambda = 546\ \mu\mu$				$\lambda = 578\ \mu\mu$			
T	a	a_0	ε	T	a	a_0	ε
178,1	46,5	47,5	0,35	174,0	47,3	47,5	0,09
170,5	51,5	52,8	0,47	170,2	52,2	52,8	0,22
167,1				167,1			
166,1	21,9	52,8	11,6	165,5	26,4	52,8	9,5
162,0	24,4		10,4	161,9	29,4		8,3
159,7	25,6		9,9	159,7	28,3		8,7
156,8	25,9		9,8	156,7	29,7		8,2
149,7	28,0		8,9	149,3	31,1		7,6
145,4	27,8		9,0	145,4	33,0		6,9
141,6	29,9		8,1	141,4	34,7		6,3
139,8	31,1		7,6	139,8	35,2		6,1
139,0	30,7		7,8	138,9	34,7		6i3
136,8	30,7		7,8	136,7	36,0		5,8
134,1	31,3		7,6	134,0	34,3		6,4
130,5	17,1		14,2	128,7	22,7		11,2
121,4	24,5		10,6	116,3	25,3		10,1
104,1	26,5		9,5	104,0	30,4		7,9

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda = 622\ \mu\mu$				$\lambda = 690\ \mu\mu$			
T	a	a_0	ε	T	a	a_0	ε
173,0	47,4	47,5	0,05	172,0	46,9	47,5	0,22
169,0	52,4	52,8	0,14	168,6	51,9	52,8	0,31
167,1				167,1			
165,0	30,4	52,8	7,9	164,2	34,5	52,8	6,4
161,6	32,0		7.3	161,2	35,2		6,1
169.3	30,8		7,7	159,0	33,0		6,9
156,7	32,2		7,2	156,6	37,1		5,4
148,7	34,5		6,4	147,9	39,6		4,5
145,2	35,2		6.1	145,1	39,9		4,5
141,1	37,8		5,2	140,8	43,2		3,3
139,7	38,5		4,9	139,5	40,7		4,2
138,7	38,4		5,0	138,6	42,0		3,7
136,6	37,2		5,4	136,3	34,7		4,5
133,6	39,5		4,6				
133.6	29,0		8,5				
133,1	25,0		10,1				
126,5	23,6		10,8				
117,3	26,9		9,7				
104,1	28,3		8,2				

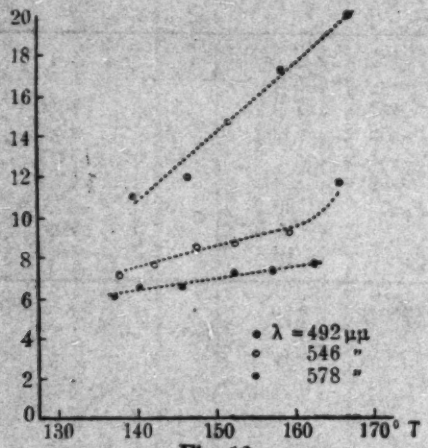


Fig. 10.

Tæbelle 3.

$\lambda = 492\ \mu\mu$ $a_0 = 48{,}3°$			$\lambda = 546\ \mu\mu$			$\lambda = 578\ \mu\mu$		
T	a	ε	T	a	ε	T	a	ε
166,5	5,7	19,8	165,5	19,3	11,6	162,3	24,2	7,5
158,1	7,9	17,1	159,0	20,1	9,2	157,0	25,0	7,2
151,4	10,7	14,6	152,4	21,4	8,6	151,9	25,3	7,1
146,2	14,7	11,9	147,6	21,9	8,4	145,7	26,6	6,6
139,5	16,3	11,0	142,0	23,9	7,6	140,0	27,2	6,4
			137,7	25,3	7,1	137,1	28,4	6,0

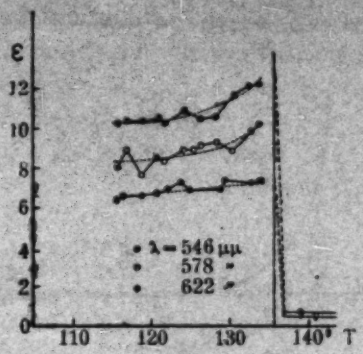


Fig. 11.

Tabelle 4.

a = 0,89 mm

$\lambda = 546\ \mu\mu$ $\alpha_0 = 43{,}7°$			$\lambda = 578\ \mu\mu$ $\alpha_0 = 43{,}7°$			$\lambda = 622\ \mu\mu$ $\alpha_0 = 43{,}7°$		
T	α	ε	T	α	ε	T	α	ε
140,7	41,6	0,72	140,7	42,3	0,47	140,7	42,7	0,34
139,4	41,0	0,92	139,4	41,5	0,74	139,4	41,9	0,61
135,6			135,6			135,6		
133,8	15,2	12,3	133,8	18,6	10,2	133,8	24,5	7,22
132,6	15,3	12,2	132,8	19,2	9,75	133,2	24,6	7,16
130,7	16,0	11,7	130,5	21,1	8,85	129,7	24,3	7,30
128,4	17,9	10,6	128,6	20,2	9,30	129,0	25,2	6,90
126,4	18,0	10,5	126,4	20,6	9,08	125,0	25,4	6,83
124,5	17,4	10,9	125,5	21,1	8,85	124,2	24,5	7,21
121,8	18,4	10,3	124,3	20,9	8,94	122,2	25,1	6,94
121,3	18,0	10,5	121,9	22,1	8,34	121,1	25,5	6,78
119,1	18,2	10,4	121,2	21,8	8,49	119,1	26,2	6,46
117,3	18,2	10,4	119,2	23,6	7,64	116,6	26,3	6,42
116,2	18,5	10,2	117,2	21,5	8,87	116,2	26,8	6,22
			116,1	18,5	8,00			

Oberhalb des Klärungspunktes ist die Extinktion sehr klein und es war mit Hilfe der benutzten Versuchsanordnung nicht möglich, ε mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Es geht jedoch aus dem Diagramm Fig. 12 hervor, daß die anisotrope Flüssigkeit ein Absorptionsmaximum im Violett besitzt.

Die Extinktion der anisotropen Flüssigkeit nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab, in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei trüben Medien im allgemeinen.

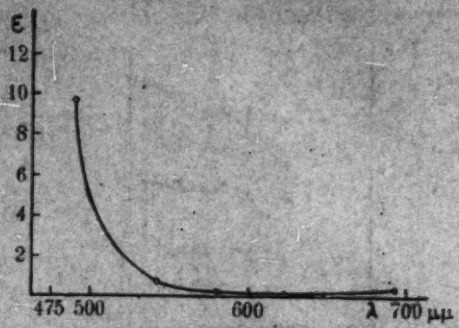


Fig. 12.

Nach Rayleigh[1]) kann die Intensität des Lichtes, das ein trübes Medium kleiner Teilchengröße passiert hat, ausgedrückt werden

$$J = J_0 e^{-\frac{k a}{\lambda^4}} = J_0 M 10^{-\frac{k' a}{\lambda^4}} = J_0 M 10^{-\varepsilon a}.$$

In dieser Gleichung ist

a die Schichtdicke,
λ die Wellenlänge,
ε der Extinktionskoeffizient,
k, k' Konstanten.

Wenn man die Wellenlänge variiert, während die übrigen Größen konstant gehalten werden, wäre also $\varepsilon\lambda^4 = \text{const.}$ Wir untersuchen jetzt, ob die Extinktion einer anisotropen Flüssigkeit in analoger Weise ausgedrückt werden kann, d. h. wenn $\varepsilon\lambda^n = \text{const.}$ Man pflegt durch Prüfung von verschiedenen Werten von n (vgl. Pernter, Meteorolog. Optik), also durch sukzessive Annäherung, einen geeigneten zu suchen. Folgende Methode ist bequemer. Wird die Gleichung

$$\varepsilon\lambda^n = \text{const.}$$

logarithmiert, so ergibt sich

$$\log\varepsilon + n\log\lambda = \log k.$$

Trägt man $\log\varepsilon$ und $\log\lambda$ auf Koordinatenpapier ein, berechnet sich n aus den Winkelkoeffizienten

$$\left|\frac{\Delta\log\varepsilon}{\Delta\log\lambda}\right|.$$

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 41. p. 107. 1871; 47. p. 375. 1899.

Wenn n konstant ist, sollten die n-Werte in einer geraden Linie liegen. Es geht aus dem Diagramm Fig. 18 hervor, daß dies auch hier zutrifft.

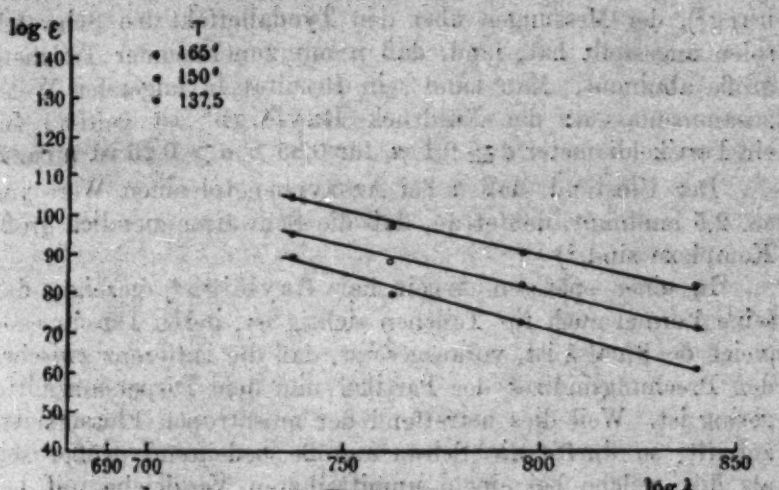


Fig. 18.

Die Extinktion in dem Gebiete $\lambda = [546 \text{ (bis) } 690]\ \mu\mu$ scheint größtenteils auf die Diffusion des Lichtes anzukommen, d. h. auf Brechung und Reflexion, hervorgerufen und modifiziert durch die Diskontinuitäten der Brechungsindizes, welche die Schwarmgrenzen darstellen.

Daß $\lambda = 492\ \mu\mu$ eine Ausnahme bildet, ist ja natürlich, weil die Flüssigkeit eine Absorptionsbande in diesem Gebiete des Spektrums besitzt.

n nimmt ein wenig mit steigender Temperatur ab.

T	n
137,5°	2,7
150,0	2,5
165,0	2,3

Der Ausdruck Rayleighs ist hergeleitet unter der Voraussetzung, daß die Teilchengröße klein ist, und entspricht dann den wirklichen Verhältnissen, wenn man von reiner Absorption absieht. Wenn die Korngröße zunimmt, muß man dem Exponenten n einen Wert $n < 4$ geben.

Von Hurion[1]) ist durch spektrophotometrische Messungen gezeigt worden, daß der Exponent n mit der Teilchengröße zunimmt. Diese Untersuchung ist insofern unvollständig, als keine Angaben der Teilchengröße vorliegen. Auch Mecklenburg[2]), der Messungen über den Tyndalleffekt bei Schwefelsolen angestellt hat, fand, daß n mit zunehmender Teilchengröße abnimmt. Man kann sein Resultat in folgender Weise zusammenfassen: der Ausdruck Rayleighs ist geltend für ein Partikeldiameter $\sigma \leqq 0{,}1\ \mu$, für $0{,}85 > \sigma > 0{,}25$ ist n ca. 2.

Der Umstand, daß n bei Azoxyphenetol einen Wert von ca. 2,5 annimmt, deutet an, daß die Schwärme ziemlich große Komplexe sind.[3])

In einer späteren Arbeit hat Rayleigh[4]) gezeigt, daß seine Formel auch für Teilchen richtig ist, deren Durchmesser gleich 6—8mal λ ist, vorausgesetzt, daß die Differenz zwischen den Brechungsindizes der Partikel und dem Dispersionsmittel gering ist. Weil dies betreffend der anisotropen Flüssigkeiten zutrifft, so dürfte die Schwarmgröße bedeutend größer sein als die, welche bei einem unmittelbaren Vergleiche mit beispielsweise Mecklenburgs Ergebnissen hervorgeht.

Bose[5]) hat, ausgehend von seiner kinetischen Theorie, angenommen, daß die Schwärme mit steigender Temperatur abnehmen.

Beobachtet man beispielsweise Azoxyanisol mit dem Mikroskope zwischen gekreuzten Nicols, so sieht man Gebiete mit wechselnden Farben. Benutzt man Lehmanns Methode und setzt eine kleine Menge Kolophonium zu, so werden die Grenzflächen bestimmter; es scheint, als ob die Flüssigkeit eine Suspension von Kristallkugeln wäre. Wenig oberhalb des Schmelzpunktes sind diese Kugeln groß, nehmen dann mit steigender Temperatur ab, werden aber niemals sehr klein, sondern werden sofort in der isotropen Schmelze verwandelt. Es ist plausibel, daß die Änderung der Kohäsion der Schwärme und der Lehmannschen Kristallkugeln mit der Temperatur

---

1) A. Hurion, Compt. rend. 112. p. 1431. 1891.

2) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. 16. p. 97. 1915.

3) Vgl. The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 16. p. 105. 1915; Ch. Mauguin, Compt. rend. 109. p. 1359. 1912.

4) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 90. p. 219. 1914.

5) E. Bose, Physik. Zeitschr. 12. p. 60. 1911.

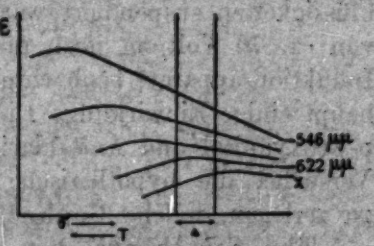
von denselben Kräften bedingt ist; die Schwarmgröße nimmt also ab, wenn die Temperatur steigt. Dieses Ergebnis ist auch mit den Resultaten The Svedbergs[1]), welche durch Leitfähigkeitsmessungen in magnetischen Fehlern erhalten sind, im Einklange.

Die Extinktion nimmt mit steigender Temperatur zu. Geht man von der Annahme der Schwarmhypothese aus, daß die Schwärme die ganze Flüssigkeit ausfüllen, so muß die Schwarmgröße sich außerhalb des Gebietes, in welchem Proportionalität zwischen Teilchengröße und Extinktion herrscht, befinden. Vorausgesetzt, daß die Extinktion von der Diffusion des Lichtes bedingt ist, hat sie ein Maximum für eine bestimmte Teilchengröße. Bei einem Schwefelhydrosol befindet sich dieses Maximum bei ca. 0,6 μ.[2]) Die Schwarmgröße muß also auf der anderen Seite dieses Maximums liegen. Es geht aus der Fig. 10 hervor, daß $\Delta\varepsilon/\Delta T$ für $\lambda = 578$ $\mu\mu$ kleiner ist als $\Delta\varepsilon/\Delta T$ für $\lambda = 546$ $\mu\mu$. Auch betreffend Azoxyanisol nimmt $\Delta\varepsilon/\Delta T$ ab, wenn λ zunimmt; für $\lambda = 622$ $\mu\mu$ ist selbst

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T} = 0.$$

Für letztere Wellenlänge muß die Schwarmgröße die Abszisse des Maximums bilden. Die Verhältnisse sind durch das Diagramm Fig. 13a illustriert.[3]) σ ist der scheinbare Durchmesser des Schwarmes.

Weil dieses Maximum bei diffusen Medien überhaupt erst bei verhältnismäßig großer Teilchengröße auftritt, kann man folgern, daß der Dispersitätsgrad der anisotropen Flüssigkeiten ein ziemlich niedriger ist.



△ Existenzgebiet der anisotropen Flüssigkeit
× Infrarot (nach Moll u. Ornstein)

Fig. 13a.

In der vorhergehenden, sehr summarischen Behandlung des Problems der Extinktion ist die Änderung des Brechungs-

1) The Svedberg, l. c.

2) N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chemie 92. p. 417. 1917.

3) Nach W. J. H. Moll u. L. S. Ornstein (Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, p. 1112. 1917) ist der Temperaturkoeffizient der Extinktion im langwelligen Spektrum negativ.

indizes mit der Temperatur vernachlässigt worden. Dorn und Lohmann[1]) haben gezeigt, daß die Differenz $n_1 - n_2$ mit steigender Temperatur betreffs α-Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester und andere anisotrope Flüssigkeiten abnimmt. Die Doppelbrechung ist positiv bei sämtlichen Substanzen, auch betreffend p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol. Es dürfte deshalb auch hinsichtlich letztgenannter Substanzen wahrscheinlich sein, daß $n_1 - n_2$ mit der Temperatur abnimmt.

Der Einfluß des Brechungsindizes auf die Extinktion berechnet sich[2])

$$\varepsilon = \frac{x}{\lambda^4}\left(\frac{n_1 - n_2}{n_3}\right)^2.$$

Einer Abnahme der Differenz $n_1 - n_2$ entspricht also eine Verminderung der Extinktion. Unsere vorhergehenden Schlüsse sind also a fortiori richtig.

II. Über die Einwirkung eines elektrischen Feldes.

Die ersten Beobachtungen über die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf anisotrope Flüssigkeiten sind von Bredig und Schukowsky[3]) gemacht worden. Sie versuchten durch ein elektrisches Feld die Teilchen zu entfernen, welche nach Tammann und Quincke in den kristallinischen Flüssigkeiten suspendiert wären. Weder mit einer Spannung von ca. 70 Volt/cm noch mit höherer Spannung von einem Induktionsapparate beobachteten sie einige Klärung oder überhaupt einige Einwirkung. Die untersuchten Substanzen waren p-Azoxyanisol und Anisaldazin. Ebenso vergeblich waren die Versuche, die hypothetische Emulsion in ihre Bestandteile zu zerlegen, welche Coehn[4]) ungefähr gleichzeitig vornahm.

The Svedberg[5]) hat die Änderung der Leitfähigkeit in magnetischen und elektrischen Feldern untersucht. Aus

---

1) E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. **29**. p. 533. 1909.

2) L. V. Lorenz, Oeuvres **50**. p. 496.

3) G. Bredig u. N. Schukowsky, B. **37**. p. 3419. 1904.

4) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. **10**. p. 856. 1904.

5) The Svedberg, Arkiv f. Kemi usw., utg. av Svenska Vetenskaps-Akad. Stockholm 4 (39). 1913; 5 (11). 1914; Arkiv f. Matem. usw. utg. av K. Svenska Vetenskapsakad., Stockholm 9 (9). 1913; 9 (21). 1913; Ann. d. Phys. **44**. p. 1121. 1914; **49**. p. 437. 1916; Jahrb. d. Radioakt. **12**. p. 139. 1918.

gewissen kristallinischen Flüssigkeiten können mit Hilfe eines Magnetfeldes anisotrope Medien von beliebiger Ausdehnung hergestellt werden. Ein elektrisches Feld scheint eine ähnliche Einwirkung zu haben. Bei vergrößerter Spannungsdifferenz nahm die Leitfähigkeit schneller zu als gemäß dem Ohmschen Gesetze.

Stellt man diese Ergebnisse mit den optischen Versuchen über anisotrope Flüssigkeiten in Magnetfeldern von Bose[1]), Wartenberg[2]), Mauguin[3]) und Verfasser[4]) zusammen, so kann man nicht entgehen, den Schluß zu ziehen, daß die anisotropen Flüssigkeiten auch in optischer Hinsicht von einem elektrischen Felde beeinflußt werden müssen.

Orientierender Versuch.

Eine Glasküvette mit planparallelen Seitenflächen wurde mit p-Azoxyanisol gefüllt und in einem Ölbade geheizt. Ein Paar Elektroden von Platin (gegenseitiger Abstand 2 mm) wurden in die anisotrope Flüssigkeit getaucht und mit den Polen einer Akkumulatorenbatterie verbunden. Bei einer Spannungsdifferenz von 50 Volt wurde eine deutliche Abnahme der Intensität des durch das Feld gehenden Lichtes wahrgenommen. Der Effekt nahm mit der Spannung zu.

Wurde die Erscheinung durch ein schwach vergrößerndes Mikroskop beobachtet, so wurde eine deutliche Ausströmung von dem Felde, in dem Augenblicke, wo die Elektroden geladen werden, beobachtet. Es schien, als ob eine heftige Volumenvergrößerung stattfände (Fig. 14). Um das Verhältnis näher zu untersuchen, wurde ein Dilatometer, dessen endgültiges Aussehen aus Fig. 15 hervorgeht, benutzt. Das

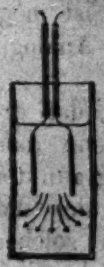


Fig. 14.

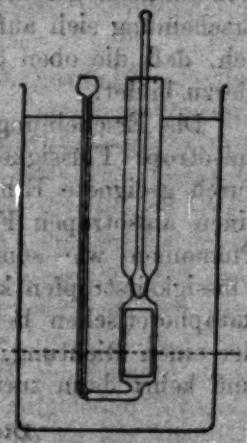


Fig. 15.

1) E. Bose, Phys. Zeitschr. 11. p. 60. 1911.

2) H. v. Wartenberg, Physik. Zeitschr. 12. p. 837. 1911.

3) Ch. Mauguin, Compt. rend. 152. p. 1680. 1911.

4) Noch nicht publiziert.

Dilatometer wurde mit p-Azoxyphenetol gefüllt und in einen Ölthermostaten getaucht. Der Meniscus in dem Kapillarrohre wurde mit einem Ablesungsmikroskope beobachtet. Bei einer Spannungsdifferenz zwischen 0—540 Volt konnte irgend eine diskontinuierliche Ausdehnung bei Ladung nicht beobachtet werden. Die Leitungserscheinungen waren sehr störend. Der Versuch scheint zu zeigen, daß die eventuelle Volumausdehnung ganz momentan ist. Wahrscheinlich macht sich die momentane Strömung, der Trägheit der Kapillarsäule zufolge, nicht bemerkbar. Einen Versuch zur Auseinandersetzung vgl. p. 202.

Kataphorese.

Der bei den Bestimmungen der Extinktion benutzte Thermostat ermöglichte ein eingehendes Studium der Erscheinung. Beobachtet man die Flüssigkeit in dem Felde mit dem Mikroskope bei einer Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden = 200 Volt/cm, erscheint es, als ob ziemlich große Komplexe von den Elektroden ausgeschleudert würden und die Flüssigkeit durchzucken.

Bei Untersuchungen über den Kerreffekt hat man bei einigen Flüssigkeiten gefunden, daß sie sich in kleine abgegrenzte Gebiete zerteilen, welche von dem einen Pol zu dem anderen geschleudert werden. Man nimmt an, daß die Erscheinung sich auf Volumenladungen gründet. Es ist möglich, daß die oben beschriebene „Kataphorese" eine Analogie hierzu bildet.

Die Erscheinung dauert unabhängig davon fort, daß die anisotrope Flüssigkeit die Elektroden berührt. Wenn man durch geeignete Erhitzung in der Nähe des Klärungspunktes einen anisotropen Flüssigkeitstropfen isoliert, setzt sich das Phänomen wie sonst fort (Fig. 16c). In einem solchen Flüssigkeitstropfen kann man bisweilen ein Tröpfchen in seiner kataphoretischen Bewegung verfolgen; es bewegt sich erst in der einen Richtung, trifft die Grenzfläche (anisotrop-isotrop) und kehrt dann zurück (Fig. 16a).

Die Natur der Kataphorese.

Weil keine Vorzugsrichtung der Bewegung in einer bestimmten Richtung vorhanden ist, dürfte es nicht wahrscheinlich sein, daß die Schwärme an und für sich geladen sind. Man kann die Doppelschichttheorie anwenden. Benutzt

man das Gesetz Coehns im Zusammenhange zwischen Dielektrizitätskonstante und dem Zeichen der Ladung, so ergibt sich folgendes Resultat. Die Schwärme besitzen eine Dielektrizitätskonstante, welche mit der Richtung variiert. Es sind nach Smoluchowski[1]) die Tangentialkomponenten der Stromlinien, welche das translatorische Moment der Kataphorese bewirken. Wir stellen uns einen Schwarm in der anisotropen Flüssigkeit vor (Fig. 16c). In dem Gebiete um die Achse der größeren Hauptdielektrizitätskonstante (mit ↑ bezeichnet) wird der Schwarm positiv, in dem Äquatorialgebiete negativ geladen. Je nach der Orientierung der Achse bewegt sich der Schwarm nach dem positiv oder negativ geladenen Pole. Eine Überschlagsrechnung zeigt jedoch, daß eine solche Anordnung wahrscheinlich, obgleich nicht not-

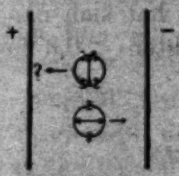


Fig. 16b.

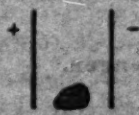


Fig. 16c.

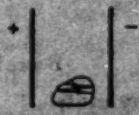


Fig. 16a.

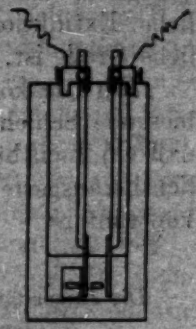


Fig. 16.

wendig, eine Vorzugsrichtung geben muß. Außerdem tritt mit höherer Feldstärke Orientierung ein; die Kataphorese würde dann nach einem Pole gerichtet sein, welches nicht mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmt. Es ist übrigens anzunehmen, daß die Schwärme bei den Elektroden aufgeladen werden. Diese Eventualität sticht inzwischen von dem oben beschriebenen Versuche ab, welcher zeigt, daß die Kataphorese von unmittelbarer Berührung zwischen der anisotropen Flüssigkeit und der Elektrode unabhängig ist. Die Möglichkeit, daß die Schwärme durch die scheinbaren Belegungen der Grenzfläche (anisotrop-isotrop) aufgeladen werden, scheint nicht plausibel zu sein, weil die Differenz der Dielektrizitätskonstanten der beiden Phasen klein ist.[2])

---

1) L. Graetz, Handbuch d. Elektrizität usw. Bd. V, p. 92.

2) Vgl. p. 197.

Die Änderung der Extinktion mit dem elektischen Felde.

Die früher benutzte Versuchsanordnung diente auch zur Messung der Lichtextinktion im elektrischen Felde. In die Küvette wurden zwei Elektroden aus Platin getaucht. Sie waren in Stativen, die man längs der Oberkante der Küvette verschieben konnte, festgeschraubt (Fig. 16). Der Thermostat und die Küvette wurden so orientiert, daß das eine Lichtbündel zwischen die Elektroden fiel. Wie im vorigen Falle wurde keine Vergleichsquelle benutzt, sondern ich ließ zunächst das andere Lichtbündel frei durch die Flüssigkeit passieren, um dann dem Spalt des Spektrophotometers zu begegnen. Es erhellt inzwischen aus p. 172, daß die natürliche Extinktion der anisotropen Flüssigkeit eine veränderliche Größe ist. Die Ergebnisse waren auch sehr unregelmäßig.

Ein Glaskörper, von etwas weniger Dicke als die absorbierende Schicht, wurde deshalb in die Küvette so eingelegt, daß ein Lichtbündel durch denselben geht. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Extinktion in Schichten $< 0{,}8$ mm konstant ist.

Bezeichnungen.

Die Intensität des einfallenden Lichtes J_1^0 J_2^0

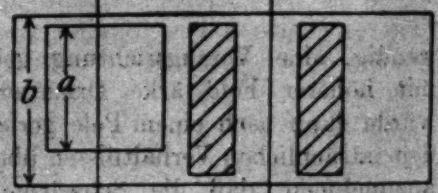


Fig. 17.

Die Intensität des Lichtes nach Passieren

durch den Glaskörper und die Schicht $(b-a)$ J_1

durch die Schicht b ohne Feld J_2

„ „ „ b mit „ J_2'

Wenn

ε_0 der Extinktionskoeffizient im natürlichen Zustand der anisotropen Flüssigkeit,

ε_1 „ „ in der Schicht $(b-a)$,[1]

ε „ „ unter Einwirkung des Feldes,

a die Dicke des Glaskörpers, α_1 und α_2 bzw. abgelesene Winkel ist,

1) Eventuell von ε verschieden.

ergibt sich

$$J_1 = J_1^0\, 10^{-\varepsilon_1 (b-a)}$$
$$J_2 = J_2^0\, 10^{-\varepsilon_2 b}$$
$$J_2' = J_1^0\, 10^{-\varepsilon_1 b}$$

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{2}{b} [\log \operatorname{ctg} \alpha_2 - \log \operatorname{ctg} \alpha_1].$$

Die Spannung wurde dem Widerstand Ω (Fig. 1), der an das Leitungsnetz der Stadt angeschlossen war, entnommen. V ist ein Voltmeter, ψ ein Stromunterbrecher. Es wäre natürlich vorteilhaft gewesen, wenn man die Spannung von einer konstanten Stromquelle hätte erhalten können. Die Schwankungen waren indessen ziemlich klein, d. h. $< 0{,}5$ Proz., eine Genauigkeit, welche für diese Messungen völlig genügend erscheint.

Es ist einleuchtend, daß man nach dieser Methode die Extinktion der Flüssigkeit unter Einwirkung des elektrischen Feldes mit der Extinktion derselben Schicht im natürlichen Zustande vergleicht. Weil die letzte Größe nicht konstant ist, zeigten die ersten Messungen keine Übereinstimmung. Unter einem Mikroskope mit kleiner Vergrößerung erkennt man, daß die Flüssigkeit, nachdem die Spannung abgekoppelt ist, ein sehr schlierenfreies Ansehen annimmt. Wenn man eine solche präparierte Schicht als Anfangspunkt benutzt, gelingt es leicht, Serien von Kurven zu erhalten, welche gute Übereinstimmung zeigen.

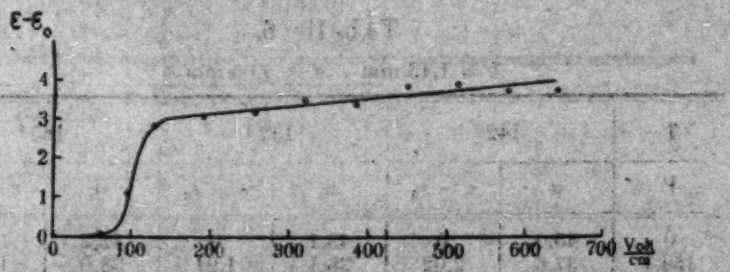


Fig. 18.

Die Fig. 18 zeigt eine nach letzterer Methode erhaltene Kurve für Azoxyphenetol (Tab. 5, V = Volt/cm, d = Abstand zwischen den Elektroden). Die Einwirkung des Feldes ist bei kleiner Feldstärke höchst unbedeutend. Die Extinktion

steigt plötzlich bei ca. 100 Volt/cm und nimmt einen Wert an, der dann fast konstant ist; doch scheint eine wirkliche Sättigung nicht vorhanden zu sein.

Tabelle 5.

$T = 147{,}2°$ $b = 1{,}13$ mm $d = 6{,}21$ mm

	$\lambda = 578\ \mu\mu$			$\lambda = 578\ \mu\mu$	
V	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$	V	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	25,1	0	322	16,7	3,42
64,4	25,0	0,02	386	17,0	3,26
96,5	22,1	1,08	451	15,9	3,80
128,7	17,9	2,84	515	15,8	3,86
193,2	17,5	3,02	598	16,2	3,66
258	17,3	3,14	644	16,1	3,72

Dieses Diagramm weist eine gewisse Ähnlichkeit mit den Kurven auf, welche die Änderung der Leitfähigkeit im elektrischen Felde darstellen.[1]) Die kritische Spannung ist ungefähr dieselbe; ein Zustand der Sättigung wird ja keinesfalls erreicht.

Der Einfluß der Temperatur.

Wie man erwarten kann, nimmt der Effekt bei höherer Temperatur ab. Versuche wurden mit Azoxyphenetol bei 142,0°—152,0°—165,0° gemacht (Tab. 6 u. Fig. 19). $\lambda = 578\ \mu\mu$.

Tabelle 6.

$b = 1{,}13$ mm $d = 5{,}05$ mm

T	142°		152°		165°	
V	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	45,0	0	43,1	0	42,2	0
158,1	37,6	2,02	36,1	1,91	38,0	1,14
317	34,9	2,76	34,4	2,40	36,0	1,70
475	33,3	3,22	33,5	2,66	34,7	2,08
634	32,4	3,50	32,5	2,96	32,4	2,74
792	31,3	3,82	32,4	2,98	32,4	2,74
872	30,9	3,94	31,4	3,28	31,9	2,88

1) The Svedberg, Ann. d. Phys. 44. p. 1144. 1914.

Die Substanz besitzt eine gewisse Leitfähigkeit; man kann in Frage stellen, ob nicht die Wärmeentwicklung im Felde die Temperaturbestimmung (im Bade) illusorisch macht.

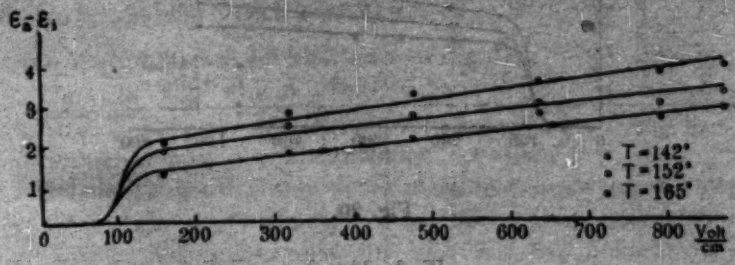


Fig. 19.

Die Leitfähigkeit des Azoxyphenetols ist nach The Svedberg[1]) von der Größenordnung 10^{-9} $(\text{Ohm/cm})^{-1}$. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß die entwickelte Wärmemenge die Temperatur höchstens um einige Zehnteilsgrade per Minute vergrößert und also versäumt werden kann.

Der Einfluß der Wellenlänge.

Die Änderung der Extinktion im elektrischen Felde wurde für verschiedene Wellenlängen $\lambda = 546\ \mu\mu$, $\lambda = 578\ \mu\mu$, $\lambda = 622\ \mu\mu$ bestimmt (Tab. 7, Fig. 20). Es stellt sich heraus, daß die Zunahme der Extinktion bedeutend größer für die großen als für die kleinen Wellenlängen ist.

Der Effekt bei Azoxyanisol ist kleiner (Tab. 8, Fig. 21).

Tabelle 7.

$T = 146{,}7°$ $b = 1{,}13$ mm $d = 6{,}21$ mm

λ	546 $\mu\mu$		578 $\mu\mu$		622 $\mu\mu$	
V	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	20,5	0	24,6	0	30,5	0
64,4	20,6	0	24,4	0	30,2	0
128,7	15,8	2,14	18,5	2,42	22,1	2,84
193,2	15,6	2,24	17,8	2,72	21,6	3,04
257,6	15,6	2,24	17,0	3,10	20,3	3,58
322,2	15,7	2,20	17,5	2,86	20,8	3,36
386,4	15,0	2,56	17,6	2,82	20,8	3,36
450,5	15,7	2,20	17,5	2,86	19,6	3,86
515	15,0	2,56	16,8	3,20	19,0	4,12
644	13,8	3,24	16,5	3,34	18,1	4,52

1) The Svedberg, Ann. d. Phys. 44. p. 1132. 1914.

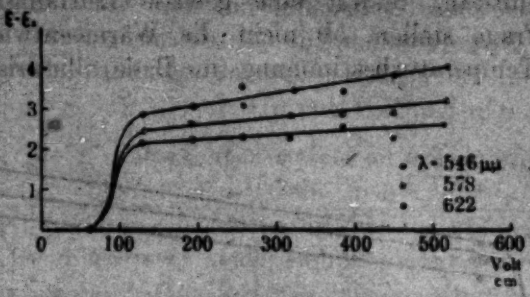


Fig. 20.

Tabelle 8.

$T = 127{,}4$ $b = 1{,}13$ mm $d = 4{,}70$ mm

λ	546 $\mu\mu$		578 $\mu\mu$	
V	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$	a	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	13,6	0	17,4	0
85,2	13,5	0,08	17,0	0,20
170,4	13,4	0,12	16,9	0,20
255	13,5	0,08	16,4	0,48
340	12,7	0,54	16,5	0,42
426	12,5	0,66	15,3	1,04
511	12,6	0,62	15,2	1,10
596	12,6	0,62	15,6	0,88
681	12,4	0,76	15,2	1,10
766	11,9	0,88	14,9	1,20

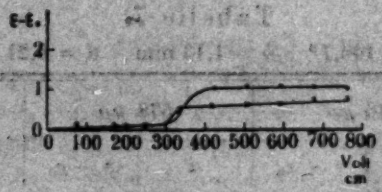


Fig. 21.

Der Einfluß der Schichtdicke.

Die Erscheinung ist unabhängig von der Schichtdicke, wenn diese ca. 0,3 mm übersteigt. Für den Fall, daß die Dicke diese Grenze nicht erreicht, nimmt die Extinktion außerordentlich zu. Gleichzeitig bekommt das Phänomen einen so unregelmäßigen Charakter, daß man kaum mit der benutzten Versuchsanordnung quantitative Bestimmungen

machen kann. Man beobachtet mit dem Mikroskop, daß die Tendenz zur Gitterstruktur, welche schon bei größerer Schichtdicke vorhanden ist, sehr deutlich hervortritt (Fig. 22).

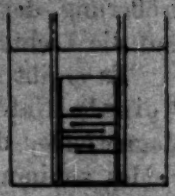


Fig. 22.

Die Lichtdiffusion im elektrischen Felde.

Um die von einem elektrischen Felde bewirkte Änderung der Intensität des diffundierten Lichtes zu untersuchen, wurden das Beleuchtungsrohr und der Kollimator beide ca. 6° gegen die Horizontalebene geneigt (Fig. 23). Das Beleuchtungsrohr wurde verschoben, bis ein Bild auf der Schicht in der Küvette entstand. Links in der Küvette befand sich ein geätzter Glaskörper, der als Vergleichsquelle diente; rechts waren die Elektroden. Die Tab. 9 zeigt einige Ergebnisse. J' ist die Intensität des diffundierten Lichtes unter Einwirkung des Feldes, J die Intensität ohne Feld.

Tabelle 9.

Volt/cm	a	T	$\lambda_{\mu\mu}$	$\frac{J'}{J}$
0	39,0	150,3	578	
730	41,5	150,3		1,19
0	39,2	150,3		
730	41,2	150,3		1,06
0	33,5	150,3	546	
730	35,2	150,3		1,07
0	33,2	150,3		
730	35,0	150,3		1,07

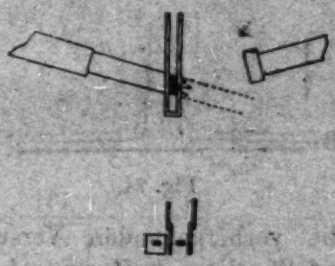


Fig. 23.

Es ergibt sich, daß die Intensität des abgelenkten Lichtes zunimmt, wenn die Elektroden geladen werden.

Man kann die vorhergehenden Versuche auf folgende Weise zusammenfassen. Wenn ein enges Strahlenbündel von einem Spalt A (Fig. 24) durch eine Schicht anisotroper Flüssigkeit geht, so erscheint ein Bild an dem Schirm S. Die Ränder des Bildes sind indessen ziemlich unbestimmt, die Intensität des Lichtes wird durch die Kurve B veranschaulicht. Wird die Flüssigkeit einem Felde ausgesetzt, dessen Richtung mit dem Spalte parallel ist, so nimmt die Intensitätskurve das Aussehen B' an, mit anderen Worten, die Ver-

größerung der Extinktion ist von dem Umstande bedingt, daß die Lichtdiffusion nach den Seiten zunimmt.

Es ergibt sich aus unseren eigenen, nebst Moll und Ornsteins[1]) Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten im Magnetfelde, daß die Extinktion nach der Anbringung des Feldes zunimmt. Sie nimmt dann wieder ab. Man erwartet etwas Ähnliches im elektrischen Felde. Doch wird im letzteren Falle kein Maximum erreicht, ein Verhältnis, das wahrscheinlich auf die Erscheinung von kataphoretischer Natur, welche auf p. 182 beschrieben ist und welche bewirkt, daß eine vollständige Orientierung nicht entstehen kann.

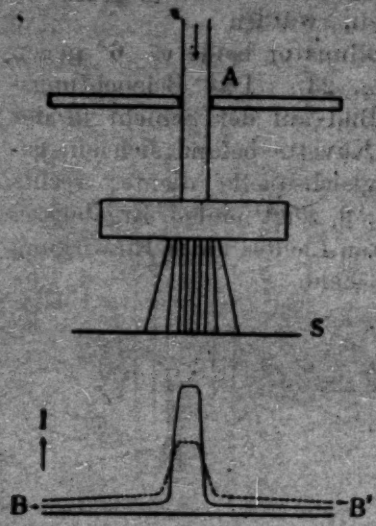


Fig. 24.

Doch dürfte es nicht möglich sein, auf diese Weise die ganze ungeheure Vergrößerung der Extinktion zu erklären. Wir haben vorher erwähnt, daß die Flüssigkeit in einem elektrischen Felde, besonders wenn die Schichtdicke gering ist, eine Art von Gitterstruktur annimmt. Es leuchtet ein, daß die vorhergehenden Versuche, in der Fig. 24 zusammengefaßt, diese Auffassung ferner bestätigen. Die Vergrößerung der Extinktion kommt auf die Gitterstruktur der Schicht an und das Licht wird abgelenkt.

Die Ritzen des Gitters sind natürlich nicht fix; man kann sich das Gitter aus einer Menge von Plangittern zusammengesetzt denken. In jedem solchen ist die Gitterbreite mit der Lage und der Zeit veränderlich. Es ist doch möglich, sich für einen Lichtstrahl, der durch das Raumgitter geht, einen Mittelwert der Gitterbreite vorzustellen. Von dieser Annahme ausgehend, kann man in der Tat den Einfluß der Wellenlänge erklären. Die Intensität des Lichtes nach Passieren eines Gitters ist dem Quadrate der Gitterbreite proportional. Eine Vergrößerung der letzteren entspricht einer

1) W. J. H. Moll u. L. S. Ornstein, l. c.

Abnahme der Wellenlänge. Licht von größerer Wellenlänge dürfte stärker absorbiert werden. Durch dieses ziemlich grobe Bild wird also die sehr auffällige Erscheinung, daß die Zunahme der Extinktion mit dem elektrischen Felde größer für die großen Wellenlängen als für die kleinen ist, erklärt.

Die Änderung der Extinktion durch mechanische Deformation der Flüssigkeit.

Es ist vorher erwähnt, daß Schlieren eine gewisse Rolle in bezug auf die Extinktion spielen. Es scheint, als ob eine zufällige Konfiguration geradezu vorhanden wäre. Eine mechanische Veränderung dürfte unter solchen Umständen die Extinktion verändern.

Eine rechteckige Fläche aus feinstem Messinggewebe (Fig. 25, *m*), an dem Metallstabe *M* befestigt, wurde durch eine Anordnung, die aus der Figur hervorgeht, durch die beleuchtete Schicht der Flüssigkeit in senkrechter Richtung geführt. Die Resultate gehen aus Tab. 10 und Diagramm Fig. 26 hervor.[1]) Der

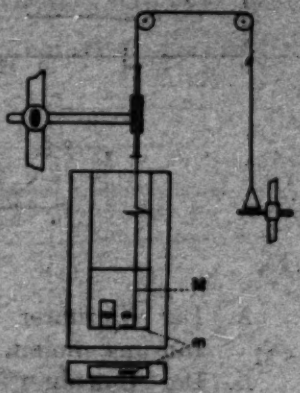


Fig. 25.

Tabelle 10.

$\lambda = 578\ \mu\mu$ $T = 147{,}2°$ [Azoxyphenetol]

$t_{(min)}$	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$	t	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	23,8	0,99	18	25,2	0,48
1	24,1	0,87	19	24,7	0,66
2	24,7	0,66	20	24,0	0,90
3	25,2	0,48	21	23,5	1,10
5	26,8	−0,05	22	23,0	1,28
6	27,0	−0,12	23	23,2	1,20
			→		
8	26,7	−0,01	24	19,0	2,89
11	26,8	−0,05	24½	21,0	2,05
→					
12	21,0	2,05	25	24,3	0,80
12½	22,5	1,57	26	25,4	0,43
13	23,2	1,20	27	26,2	0,14
14	24,1	0,87	28	25,8	0,28
15	25,1	0,52	29	25,7	0,32
16	24,7	0,65	32	25,0	0,55
			→		
17	25,0	0,55	33	18,2	3,25

1) Die Erregung ist mit einem Pfeil bezeichnet.

einfachen Anordnung zufolge kann man nicht erwarten, einige reproduzierbare Werte zu bekommen. Inzwischen ergab sich ein bestimmter Unterschied, wenn die Deformation links oder rechts vor sich ging.

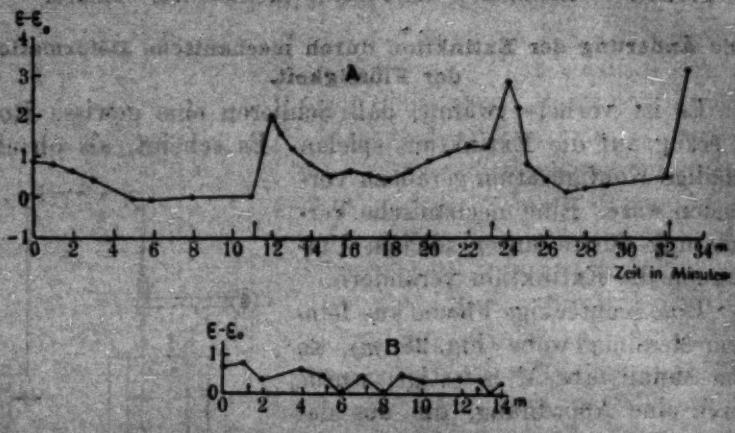


Fig. 26.

A. Der Umrührer befindet sich rechts. Nach der Umrührung nimmt die Extinktion zu.
B. Der Umrührer befindet sich links. Die Extinktion nimmt ab.

Die Schwingungsrichtung des im Spektrophotometer wirksamen Lichtes ist für den rechten Spalt wagrecht, für den linken vertikal. Die Flüssigkeit wird also doppelbrechend und dichroitisch. Die wagrechte Komponente des elektrischen Vektors des Lichtes wird kräftiger absorbiert als die senkrechte.

Wird die anisotrope Flüssigkeit im elektrischen Felde dichroitisch?

Ein vorhergehender Versuch hat gezeigt, daß eine kristallinische Flüssigkeit durch mechanische Einwirkung dichroitisch werden kann. Um zu untersuchen, ob etwas Ähnliches vom elektrischen Felde bewirkt werden kann, wurde folgender Versuch angestellt. Die Elektroden wurden beiderseits der Strahlenbündel placiert. Wenn die Flüssigkeit dichroitisch wird, dürfte ein scheinbarer Unterschied der Extinktion zwischen der linken und der rechten Seite durch das Feld entstehen. Zufolge der ziemlich großen Entfernung der Elektroden wird

das Feld sehr inhomogen, und ein entscheidendes Ergebnis wurde nicht erhalten (Fig. 26a). Eine andere Anordnung mit drei Elektroden (Fig. 26b) wurde deshalb benutzt. Aus

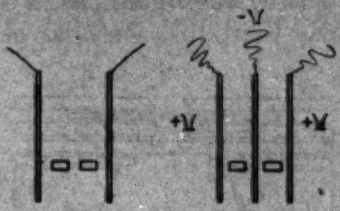


Fig. 26a. Fig. 26b.

der Tab. 11 geht hervor, daß keine dichroitische Absorption vorhanden ist. Aus den Versuche kann man auch schließen, daß die Richtung des Feldes ohne Bedeutung ist.

Tabelle 11. [Azoxyphenetol.]

Volt/cm h	Volt/cm v	a	T	$\lambda_{\mu\mu}$
0	0	47,1	142,0°	578
756	700	47,1	„	„
0	0	47,5	„	„
756	700	47,5	„	„
0	0	44,0	156,1°	546
756	700	43,8	„	„
0	0	43,3	148,0°	„
151	140	43,2	„	„
302	280	43,6	„	„
604	560	43,5	„	„

Über elektrische Doppelbrechung in anisotropen Flüssigkeiten.

Die Substanz wurde auf einem Objektglase, welches mit Elektroden aus Stanniolstreifen versehen war, geschmolzen (Fig. 27). Eine Heizungsanordnung von folgender Kon-

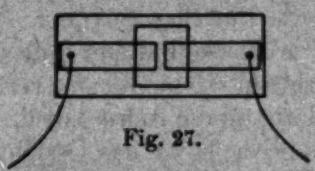


Fig. 27.

struktion wurde benutzt (Fig. 28). Ein Nickelindraht ist in eine Asbestscheibe, die in der Mitte eine runde Öffnung hat, eingeflickt. Das Objektglas wird auf der Asbestscheibe *A*

placiert und mit der Asbestplatte *B* bedeckt. Der Heizungsdraht wird mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden und die Temperatur durch Änderung eines eingekoppelten Widerstandes geregelt. Diese Anordnung ist wesentlich einfacher und bequemer als das Kristallisationsmikroskop Lehmanns.[1])

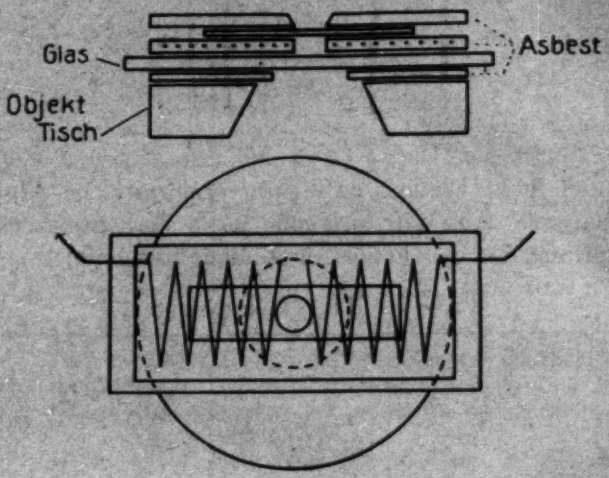


Fig. 28.

Unter gekreuzten Nicols ist Azoxyphenetol, Azoxyanisol und Anisaldazin im anisotropen Gebiete völlig depolarisierend bei einer Schichtdicke von ca. 0,3 mm. Bei dünnerer Schicht tritt bekanntlich eine gewisse mikroskopische Struktur hervor. Einige Auslöschung bei ca. 500 Volt/cm wurde nicht beobachtet. Bei einer Vergrößerung von ca. 200 erscheint es, als ob Tropfen von den Elektroden ausgeschleudert würden. Die Erscheinung hört bei Überschreitung des Klärungspunktes vollständig auf.

Ein ganz anderes Bild gewährt der Anisal-p-aminozimtsäureäthylester.[2]) Die Phase I dieser Substanz ist in dünnen Schichten „pseudoisotrop"[3]), d. h. sie verhält sich wie eine einachsige Kristallplatte, deren Achse mit der Normalen parallel ist. Unter gekreuzten Nicols ist das Gesichtsfeld ganz dunkel.

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle. p. 24.
2) Hergestellt nach Wilke, Diss. Halle 1909.
3) O. Lehmann, l. c.

Wenn die Polarisationsebene des Lichtes einen Winkel gleich 45° mit der Richtung des Feldes einschließt und die Elektroden geladen werden, so leuchtet das Feld auf. Wird die Spannungsdifferenz vergrößert, so nimmt das Gesichtsfeld eine deutliche Färbung an, welche mit der Feldstärke variiert. Das Feld wirkt nur auf die Phase I ein; die Phase II zeigt nicht die kleinste Veränderung bei einer Spannungsdifferenz von 1000 Volt/cm.[1]) Die Phase I verhält sich dagegen im elektrischen Felde ganz wie eine doppeltbrechende Kristallplatte, deren Achse mit der Richtung des Feldes parallel ist, aber veränderliche Doppelbrechung besitzt. Zwischen zwei Glasplatten ist die Flüssigkeit, wie erwähnt, pseudoisotrop, die Schwarmachsen sind senkrecht zu der Glaswand gerichtet. Das Drehungsmoment, welches dem Felde zufolge entsteht, hat also, von der Wärmebewegung abgesehen, mit diesen Kapillarkräften zu konkurrieren. Benutzt man weißes Licht, so treten die bekannten Interferenzfarben hervor, welche in doppeltbrechenden Platten entstehen. Man kann sich dieser bedienen, um eine Schätzung der Größe der Doppelbrechung zu bekommen.[2])

Durch Anwendung von einfarbigem Lichte, das durch Vorschalten einer Rubinglasplatte erhalten worden war, wurde bestimmt, wie viele Male Auslöschung vorging, wenn eine gewisse Spannung angelegt wurde. Man erhält hierdurch ein annäherndes Maß der Doppelbrechung. Die resultierende Lichtintensität ergibt sich[3])

$$J = J_0 \sin^2 \frac{\delta}{2},$$

$$\delta = (n_e - n_0)\frac{2\pi\varphi}{\lambda}.$$

J_0 ist die Intensität des einfallenden Lichtes;
δ_0 „ „ Phasenverschiebung zwischen den Strahlen;
n_0 n_e resp. Brechungsindizes;
φ ist die Dicke der Schicht;
λ „ „ Wellenlänge. λ = ca. 0,65 $\mu\mu$

1) Nachher ist festgestellt worden, daß dieselben Verhältnisse hinsichtlich eines magnetischen Feldes herrschen. Dieses wirkt nur auf die Phase I ein. Hierbei wird unter anderem auch ihre Leitfähigkeit verändert. Die Phase II erfährt keine Einwirkung.

2) Th. Liebisch, Physikalische Kristallographie. p. 278.

3) P. Drude, Lehrbuch der Optik. p. 330.

Das Gesichtsfeld wird ausgelöscht, wenn

$$\delta = 2\pi n \ (n = 0, 1, 2 \ldots), \text{ also } \frac{n_e - n_0}{\lambda} = \frac{n}{\varphi}.$$

Beistehende Tabelle und Diagramm Fig. 29 geben eine Versuchsreihe wieder:

Volt/cm	n	$\frac{n_e - n_0}{\lambda}$
0	0	0
500	0,5	27
550	1	54
600	4	220
650	6,5	350
700	6,5	350
750	6	330
800	6	330

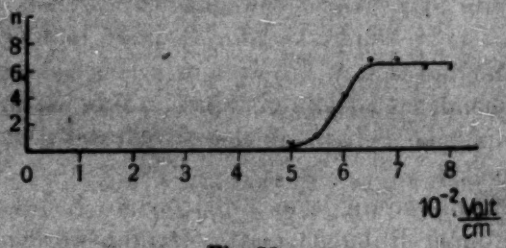


Fig. 29.

Um die Schichtdicke zu messen, wurde das Mikroskop auf resp. Flächen eingestellt und die Verschiebung an der Mikrometerschraube abgelesen. Bei der Bestimmung ist Rücksicht genommen auf die Flüssigkeit, deren Brechungsindex $n_0 = 1{,}6$[1]) ist; $\varphi = 0{,}0184$ cm.

Diese elektrische Doppelbrechung ist von großem Interesse als Modell des Kerreffektes der Theorie Langevins.[2]) Bekanntlich wird betreffs gewöhnlicher Flüssigkeiten kein Zustand der Sättigung erreicht; die Kerrsche Konstante ist auch für die größten erreichten Felder dem Quadrate des Feldes proportional.

Nun sind die Schwärme von einer ganz anderen, und zwar höheren Größenordnung als die Moleküle; die Wärmebewegung spielt verhältnismäßig eine sekundäre Rolle. Diese

1) W. Dorn u. E. Lohmann, Ann. d. Phys. 29. p. 533. 1909.
2) P. Langevin, Le Radium 7. p. 249. 1910.

Verhältnisse ermöglichen die Entstehung eines Zustandes der Sättigung.

Der Umstand, daß die Phasen II usw. unberührt von einer Einwirkung der elektrischen und magnetischen Felder sind, ist ganz gewiß durch eine tiefgehende Verschiedenheit der Struktur zwischen der Phase I und den übrigen bedingt. Durch mikroskopische Beobachtungen nach seiner bekannten Mischungsmethode ist Lehmann zu dem Resultate gekommen, daß zwei Typen anisotroper Flüssigkeiten vorhanden sind, welche er kristallinisch-flüssig und kristallinisch-fließend nennt. Nach späteren Untersuchungen von Vorländer[1]) würde kein bestimmter Unterschied zwischen diesen bestehen, alle Zwischenstufen wären denkbar.

Es erhellt aus dem Versuche, daß eine deutliche Verschiedenheit wirklich existiert; das Kriterium der Natur der Flüssigkeit ist ihr Verhältnis im elektrischen oder magnetischem Felde.

Ist die Dielektrizitätskonstante gewisser anisotroper Flüssigkeiten mit der Feldstärke veränderlich?

Wenn man eine anisotrope Flüssigkeit, beispielsweise p-Azoxyphenetol, deren Temperatur etwas niederer als die des Klärungspunktes ist, langsam erhitzt, so spaltet sie sich in zwei Schichten. Wird die Grenzfläche einem wagerechten elektrischen Felde ausgesetzt, so steigt ihr Niveau. Die Erhöhung nimmt mit der Stärke des Feldes zu.

In eine Küvette, p-Azoxyanisol enthaltend, wurden zwei Aluminiumplatten getaucht, deren Breite der Schichtdicke entspricht. Bei der Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit sind die Platten so durchbohrt, daß die (isotrope) Flüssigkeit frei passieren kann. Das Niveau der isotropen Flüssigkeit wird deshalb, wenn man die Elektroden ladet, unverändert, während dagegen die Grenzfläche zwischen den Elektroden hinaufsteigt (Fig. 30).

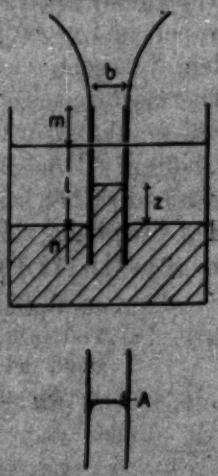


Fig. 30.

1) D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. p. 3.

Es scheint, als ob die anisotrope Phase eine Dielektrizitätskonstante besitzt, die von der isotropen Flüssigkeit verschieden ist.

Aus der Erhöhung der Grenzfläche ist es möglich, diesen Unterschied zu berechnen. Bezeichnen wir mit

ε_a die Dielektrizitätskonstante der anisotropen Flüssigkeit;
ε_i „ „ „ isotropen „
σ_a „ Dichte der anisotropen Flüssigkeit;
σ_i „ „ „ isotropen „
z „ Steighöhe (in Zentimeter);
E „ Feldstärke [Elektrostat. Einh. (C.G.S.)/cm];
g „ Beschleunigung der Schwere,

so ergibt sich[1])

$$\varepsilon_a - \varepsilon_i = 8\pi g[\sigma_a - \sigma_i]\frac{z}{E^2}.$$

Die ersten Versuche wurden mit reinem p-Azoxyanisol gemacht. Es war dabei nicht möglich, die Temperatur, um eine Reihe Messungen bei veränderlicher Spannung zu machen, konstant zu halten. Eine kleine Menge Benzil wurde deshalb zugesetzt. Die Erscheinung wurde hierdurch nicht um das geringste verändert; es stellte sich heraus, daß die resp. Steighöhen von derselben Größe waren. Der Zusatz, ca. 1 Proz., ermöglichte nur das Niveau der Grenzfläche zwischen anisotroper und isotroper Flüssigkeit unverändert zu halten. Bei dem Versuche wurde die Küvette in den vorher beschriebenen Thermostaten getaucht. Die Steighöhe wurde mit einem Ablesemikroskop beobachtet.[2]) Die Spannung wurde wie vorher erhalten. Die Ergebnisse sind in der Tab. 12 wiedergegeben. Das Diagramm Fig. 31 repräsentiert die Änderung der Steighöhe mit der Spannungsdifferenz der Elektroden.[3]) In der Tab. 12 ist

V die Spannungsdifferenz in Volt;
E' Volt/cm (der absolute Betrag von E' dürfte dem großen Abstand der Elektroden zufolge etwas unsicher sein);
z' die Steighöhe (Teilstriche);
z „ „ (in Zentimeter).

---

1) Vgl. H. Pellat, Compt. rend. **123**. p. 691. 1896.
2) Die Änderung des äußeren Niveaus kann vernachlässigt werden.
3) Wenn E' größer als ca. 2000 Volt/cm, zerreißt die Grenzschicht und die Erscheinung wird sehr unregelmäßig.

Tabelle 12.

$b = 2{,}13$ mm

V	E'	z'	$10\,z$	$\frac{z}{E'^2}10^8$	$\varepsilon_a - \varepsilon_i$	$\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_i}$
0	0	0	0	0	0	1,00
40	188	0	0	0	0	1,00
80	376	0	0	0	0	1,00
160	751	30	0,22	3,86	0,43	1,08
200	938	53	0,38	4,36	0,48	1,09
240	1130	90	0,65	5,11	0,57	1,11
280	1313	150	1,09	6,3	0,70	1,13
320	1501	195	1,41	6,2	0,69	1,13
360	1690	445	3,22	11,2	[1,25]	[1,24]

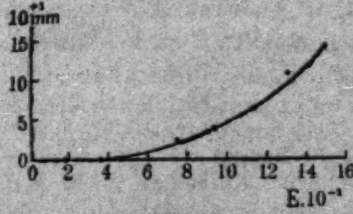


Fig. 31.

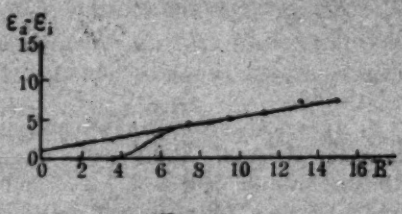


Fig. 32.

Wird die Differenz $\varepsilon_a - \varepsilon_i$ berechnet, so ergibt sich (Diagramm Fig. 32), daß sie in kleinen Feldern gleich Null ist, dann ansteigt und mit dem Felde zunimmt. Es scheint als ob ε_a (die Dielektrizitätskonstante der anisotropen Flüssigkeit) eine Funktion des Feldes wäre. Diese Hypothese ist an und für sich völlig plausibel. Die Schwärme orientieren sich so, daß die Achse des größten oder eines der größten den drei Hauptdielektrizitätskonstanten mit dem Felde parallel wird. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist $\varepsilon = n^2$ für $\lambda = \infty$ (n Brechungsindex). Lehmann[1]) hat für Azoxyphenetol die Brechungsindizes bestimmt und $n_1 = 1{,}5$, $n_2 = 1{,}8$ gefunden. Extrapoliert man, so würde das Verhältnis

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = 1{,}30$$

sein. Drude[2]) und Abegg[3]) haben gezeigt, daß die Dielektrizitätskonstante der anisotropen und isotropen Phase bei der Umwandlungstemperatur dieselbe ist. Es ist keine Dis-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. p. 661. 1900.
2) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**. p. 308. 1897.
3) R. Abegg, Wied. Ann. **62**. p. 257. 1894; **65**. p. 229. 1895.

kontinuität im $T\varepsilon$-Diagramme vorhanden. B. Specht[1]) hat eine Diskontinuität gefunden, die jedoch nur ca. 1 Proz. beträgt.

Ein schroffer Gegensatz scheint also zu bestehen zwischen unserem Versuche und den vorhergehenden Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante. Um diese Gegensätze zu versöhnen, kann man sich fragen, ob nicht andere Ursachen mitspielen können: die Differenz $\varepsilon_a - \varepsilon_i$ wäre ganz scheinbar. Man kann ja überhaupt in Frage stellen, ob es zulässig ist, Substanzen mit einem Leitvermögen von Größenordnung 10^{-9} [Obm/cm]$^{-1}$ als Dielektrika zu behandeln. Eine andere Möglichkeit ist, daß die Orientierung z. B. bei Abeggs Bestimmungen (ε) nicht zum Ausdrucke gekommen ist.

Einige Versuche mit einem zur Anordnung Nernsts gehörenden Induktorium[2]) wurden angestellt. Das Feld, welches durch dieses erhalten wurde, zeigte keine Einwirkung auf die

1) B. Specht, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Kristalle, Halle 1908. Einige $T\varepsilon$-Kurven Spechts zeigen eine Diskontinuität, andere nicht. Seine Methode, Kurven zu zeichnen, geht aus folgendem Zitate hervor: „Die eingeklammerten Werte in der Zeichnung sind aus den entsprechenden Werten in den anderen Serien konstruiert" (p. 28). Specht hat 4 Messungsreihen (betr. Azoxyanisol) publiziert. Die Fehlergrenze der Methode ist (Specht) ± 2—3 Proz., für Werte in derselben Serie ± 1 Proz. Specht nimmt nun einen Wert aus der Serie II und setzt ihn beispielsweise in die Serie III ein. Die Kurve wurde sodann auf Grundlage dieser „transponierten" Werte gezeichnet. Es erhellt, daß man nach dieser Methode jedes beliebige Resultat erhalten kann. Das Diagramm Fig. 33 gibt die Ergebnisse Spechts

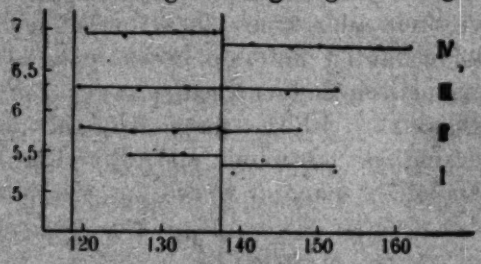


Fig. 33.

wieder, die „transponierten" Werte fortgelassen. Einen Mittelwert der Serien II, III un IV ergibt $\varepsilon_a - \varepsilon_i = 0{,}06$. Wenn $\varepsilon = 5{,}4$, so wird also

$$\left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_i}{\varepsilon}\right) 100$$

etwa 1 Proz.

2) Die Messungen Abeggs wurden nach dieser Methode ausgeführt.

Steighöhe der Grenzfläche oder in optischer Hinsicht, ein Umstand, der wahrscheinlich auf dem Leitvermögen beruht.[1])

Betreffend die erste Eventualität entsteht, wie erwähnt, im elektrischen Felde eine Art von Kataphorese, die möglicherweise die Erscheinung verursachen kann. Das Aussehen der Grenzfläche ohne Feld geht aus der Fig. 30 hervor. Wenn ein Schwarm sich in wagerechter Richtung mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegt, so wird seine Bewegung bei der Grenzfläche verhindert. Die Schwärme üben einen Druck auf dieselbe aus. Eine Komponente dieses Druckes sucht die Grenzfläche zu heben. Diese stellt sich indessen bei ziemlich kleinem Felde ganz wagerecht ein. Trotzdem steigt das Niveau bei Vergrößerung der Feldstärke. Die Erhöhung wird also nicht von der Strömungserscheinung bewirkt, welche in dieser Hinsicht eine zu vernachlässigende Rolle zu spielen scheint.

Noch ein Umstand ist zu berücksichtigen. Es ist nämlich denkbar, daß die Oberflächenspannung mit dem Felde variiert.[2]) Das Aussehen der Grenzfläche, das aus Fig. 30 hervorgeht, wird bei einer Feldstärke von ca. 300 Volt/cm ganz wagerecht (*A*, Fig. 30). Dies dürfte eine beitragende Ursache sein, daß man bei kleiner Spannung keine Steigung beobachtet. Es ist doch wahrscheinlich, daß dieser Einfluß bei höheren Feldstärken seine Bedeutung verliert. Der Randwinkel ist nämlich gleich 90°.

Diese Verhältnisse auseinanderzusetzen, dürfte erst durch eine Vergleichung mit den Ergebnissen in magnetischen Feldern möglich sein.

Eine Methode, Dielektrizitätskonstanten zu bestimmen.

Das oben beschriebene Verfahren kann natürlich als eine allgemeine Methode benutzt werden, um die Dielektrizitätskonstanten zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zu vergleichen. Sie ist in der Tat als eine Erweiterung der von Pellat[3]) angegebenen Methode anzusehen. Die Flüssigkeiten werden zwischen zwei Kondensatorplatten, die geeignet aus versilberten Glasplatten bestehen, geschichtet, und die Erhöhung

1) Versuche mit einem größeren Induktorium gibt dagegen Effekt.

2) Eine solche Veränderung ist betreffend gewöhnlicher Flüssigkeiten nie beobachtet worden; vgl. Fort in Compt. rend. 140. p. 576. 1905.

3) H. Pellat, l. c.

der Grenzschicht, nach Anlegung eines Wechselfeldes, wird mit dem Mikroskop beobachtet.

Wie entsteht die Orientierung der Schwärme?

Es liegt nahe, die Orientierung auf die unmittelbare Wirkung des Feldes zu beziehen. Der Schwarm sucht sich so zu drehen, daß die Achse der größten Hauptdielektrizitätskonstante mit der Richtung des Feldes parallel wird. Die vorher beschriebene Kataphoreseerscheinung würde nur störend auf die Orientierung einwirken.

Man kann aber hierbei auch auf das letztgenannte Moment das Hauptgewicht legen. Bekanntlich haben die Schwärme, wenn sie ein Kapillarrohr passieren, eine Tendenz, die Achse der Rohrachse parallel zu stellen. Die Strömung zwischen den Elektroden wäre einigermaßen mit dieser Erscheinung zu vergleichen. Die Schwärme oder die Schwarmhaufen werden von den Elektroden ausgeschleudert. Um die Bahn herum werden die Schwärme orientiert.

In welchen Proportionen diese beiden Möglichkeiten an der Erscheinung teilnehmen, kann gegenwärtig nicht entschieden werden.

Theorie des auf p. 181 beschriebenen Strömungsvorganges.

Die am meisten in die Augen fallende Erscheinung, wenn eine anisotrope Flüssigkeit einem elektrischen Felde ausgesetzt wird, ist die momentane Strömung aus dem Felde, die auf p. 181 (Fig. 14) beschrieben ist. Um die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit dem Felde zu erklären, ist vorher u. a. die Hypothese aufgestellt worden, daß die Dielektrizitätskonstante eines Schwarmes von einem Tensortripel repräsentiert wird. Im folgenden ist gezeigt, daß man auch die momentane Strömung hieraus folgern kann.

Wir nehmen an, daß die Flüssigkeit sich zwischen zwei Kondensatorplatten von unendlicher Breite befindet. Die Schwärme sind kugelförmig und besitzen die Hauptdielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 = \varepsilon_3$. Ferner, daß die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{3}$ ist.

Betrachten wir ein Volumenelement, welches groß ist im Verhältnis zu dem Schwarmvolumen, so muß die Anzahl der Schwärme, deren Achse mit einer beliebigen Richtung parallel ist, konstant sein. Die Schwärme sind, mit anderen Worten, völlig ungeordnet.

Wenn N die Anzahl der Schwärme pro Volumeneinheit ist, so kann die Anzahl, deren Achse binnen dem körperlichen Winkelelemente $d\Omega$ liegt, gleich

$$\text{(a)} \qquad dN = \frac{N}{4\pi} d\Omega$$

gesetzt werden.

Wir legen die x-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems in die Symmetrieebene der Blatten und die z-Achse mit den niederen Kanten der Platten parallel (Fig. 34).

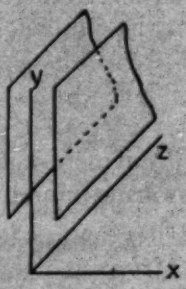


Fig. 34.

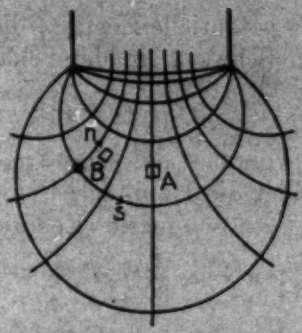


Fig. 35.

In der Symmetrieebene außerhalb der Elektroden (beispielsweise bei A, Fig. 35) kann man das Feld charakterisieren (vgl. Fig. 35; s sind Kraftlinien, n Niveauflächen).

$$\text{(b)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial s} = 0, \\ \dfrac{\partial E}{\partial n} = f(y), & E \text{ ist die Feldstärke.} \\ E_z = 0 = \dfrac{\partial E}{\partial z}, \end{cases}$$

Die Länge des Bogens s und der Normalen n werden nach derselben Seite hin positiv gerechnet wie die positive x- und y-Achse.

Für eine dielektrische Kugel (Dielektrizitätskonstante ε'), welche sich in einer Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstante ε befindet und einem elektrischen Felde ausgesetzt wird, ist das elektrische Moment der Volumeneinheit[1])

$$p = \frac{3\varepsilon(\varepsilon' - \varepsilon)}{4\pi(\varepsilon' + 2\varepsilon)} E.$$

1) Vgl. Enzyklop. d. math. Wissensch. Leipzig 1907. Bd. V² p. 333.

Wenn die Kugel anisotrop ist und die Hauptdielektrizitätskonstanten ε_1, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ besitzt, variiert die Polarisation mit der Richtung der Hauptachse (ε_1). Fällt diese mit der Richtung des Feldes zusammen, so wird die Polarisation

$$p_1 = \frac{3\varepsilon(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{4\pi(\varepsilon_1 + 2\varepsilon)} E. \tag{c}$$

Wenn die Achse dagegen zur Feldrichtung senkrecht ist, so ergibt sich

$$p_2 = \frac{3\varepsilon(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{4\pi(\varepsilon_1 + 2\varepsilon)} E.$$

Die potentielle Energie, die Arbeit, welche erforderlich ist, um den Schwarm in das Feld einzuführen, ist im ersten Falle

$$w_1 = -\frac{3\varepsilon(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{8\pi(\varepsilon_1 + 2\varepsilon)} E^2 v,$$

(v das Volumen des Schwarmes).

Bildet die Hauptachse einen Winkel ϑ mit dem Felde (E), so wird die potentielle Energie eines Schwarmes durch

$$\left\{ w = -\frac{1}{2}(p, E) = -\frac{1}{2}\left[\frac{3\varepsilon(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{4\pi(\varepsilon_1 + 2\varepsilon)} E^2 \cos^2\vartheta + \frac{3\varepsilon(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{4\pi(\varepsilon_2 + 2\varepsilon)} E^2 \sin^2\vartheta\right] v \right. \tag{d}$$

ausgedrückt. Die potentielle Energie des Volumenelementes wird also [vgl. (a)]

$$W = \int w\, dN = \int_0^{2\pi} \frac{w N d\Omega}{4\pi}.$$

Setzt man statt Ω den Winkel ϑ zwischen die Achse und die Richtung des Feldes, so ergibt sich

$$d\Omega = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

$$dN = \frac{N d\Omega}{4\pi} = \frac{N}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

$$\left\{ W = -\frac{1}{2}\int_0^{\pi} \left[\frac{3\varepsilon(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{4\pi(\varepsilon_1 + 2\varepsilon)} E^2 \cos^2\vartheta + \frac{3\varepsilon(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{4\pi(\varepsilon_2 + 2\varepsilon)} E^2 \sin^2\vartheta\right] \frac{vN}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta, \right. \tag{e}$$

$$W = -\frac{3\varepsilon v N}{32\pi}\left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + \frac{2(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon)}\right] E^2,$$

oder mit Rücksicht auf $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{3}$

$$W = \frac{3\varepsilon v N}{32\pi} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon)(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon)} E^2 = A E^2. \tag{f}$$

Weil $\varepsilon_1 > \varepsilon > \varepsilon_2$, muß A eine positive Größe sein.

Wir betrachten erst ein Volumenelement (A, Fig. 35) in der Symmetrieebene. Die Kraft, welche auf die Volumeneinheit wirkt, ist

$$\text{(g)} \qquad \begin{cases} F_s = -\dfrac{\partial W}{\partial s} = -2AE\dfrac{\partial E}{\partial s} = 0, \\ F_n = -\dfrac{\partial W}{\partial n} = -2AE\dfrac{\partial E}{\partial n}, \\ F_z = 0. \end{cases}$$

$\partial E/\partial n$ ist nach (b) und der Fig. 35 positiv. Die resultierende Kraft F_n wird also negativ; das Volumenelement bekommt eine Tendenz, sich nach unten, nach dem schwächeren Felde zu versetzen.

Gehen wir zu dem allgemeinen Falle über, wo das Volumenelement sich in B (Fig. 35) befindet. Das Feld ist nun in zwei Beziehungen inhomogen; es ergibt sich

$$\text{(h)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial s} = f(x, y), \\ \dfrac{\partial E}{\partial n} = F(x, y), \\ E_z = \dfrac{\partial E}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

$F(x, y)$ ist auf der linken Seite der Symmetrieebene negativ. Von derselben Annahme wie im vorigen Falle können wir die wirkenden Kräfte bestimmen.

Die potentielle Energie des Volumelementes wird

$$\text{(k)} \qquad W = AE^2$$

und resp. Komponenten der Kräfte

$$\text{(l)} \qquad \begin{cases} F_s = -\dfrac{\partial W}{\partial s} = -2AE\dfrac{\partial E}{\partial s}, \\ F_n = -\dfrac{\partial W}{\partial n} = -2AE\dfrac{\partial E}{\partial n}, \\ F_z = 0. \end{cases}$$

$\partial E/\partial s$ ist negativ, $\partial E/\partial n$ dagegen positiv. F_s wird also positiv, F_n negativ. Die resultierende Kraft ist von F_s und F_n zusammengesetzt. Wir kennen nur die ungefähre Topographie

des Feldes und können deshalb betreffend der Richtung F nur angeben, daß sie in der Quadrante $(+s, -n)$ liegt und daß die Komponente F_n in der Nähe der Symmetrieebene überwiegt (Fig. 36).

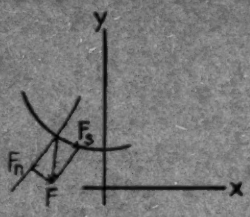


Fig. 36.

Dieser Schluß gilt während eines Augenblickes nach dem Laden der Kondensatorplatten, wenn die Schwärme noch völlig ungeordnet sind.

Das Feld wirkt orientierend auf die Schwärme in einem Momente, wo es dem Ausdrucke $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \sin 2\vartheta$ proportional ist.[1]) Die Schwärme suchen sich so zu drehen, daß die Achse (ε_1) mit der Richtung des Feldes parallel wird. Weil die Schwärme ziemlich große Gebilde sind, nimmt die Orientierung eine beträchtliche Zeit in Anspruch.

Es würde keine Schwierigkeiten machen, nun auch einen Ausdruck der potentiellen Energie zu erhalten. Man dürfte auf das Feld und auf die desorientierende Einwirkung der Wärmebewegung Rücksicht nehmen. Es geht inzwischen aus der Auseinandersetzung der p. 202 hervor, daß das Feld nicht allein die Orientierung bewirkt. Die eventuellen Schlüsse wären deshalb nicht bindend.

Wenn die Orientierung eines Volumenelementes vollständig ist, wird nach (d)

$$\text{(m)} \qquad \begin{cases} W = -\frac{1}{2} v N p_1 E = -\frac{3 N \varepsilon}{8\pi} v \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} E^2 = B E^2, \\ F_s = 2 B E \frac{\partial E}{\partial s}, \qquad F_n = 2 B E \frac{\partial E}{\partial n}. \end{cases}$$

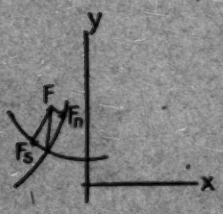


Fig. 37.

F_n wird nun positiv, F_s negativ. Die resultierende Kraft liegt im Quadranten $(-s, +n)$, mit anderen Worten, sie ist aufwärts gerichtet (Fig. 37).

Man kann auch die Gleichungen (k) (l) auf die Weise auslegen, daß die Mehrzahl der Schwärme sich nach unten zu bewegen suchen. Eine entsprechende kinetische Anschauungsweise könnte man auf

1) Vgl. Enzyklop. d. mathem. Wissensch. Bd. V^2. p. 336.

den p. 197 beschriebenen Versuch anwenden. Die Strömung der Schwärme bekommt einen makroskopischen Ausdruck in der Steigung der Flüssigkeit zwischen den Elektroden. Um diese Verhältnisse völlig auseinanderzusetzen, wäre es nötig, auf das orientierende Moment, welches bei der Translationsbewegung eines Schwarmes eventuell entsteht, Rücksicht zu nehmen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Reihe von Messungen über die Extinktion des Lichtes bei anisotropen Flüssigkeiten ausgeführt.

1. Es ergab sich, daß die Lichtextinktion mit der Zeit veränderlich ist.

2. Der Extinktionskoeffizient nimmt mit der Temperatur zu und

3. mit zunehmender Wellenlänge ab.

4. Es wurden Folgerungen aus den Messungen betreffend die Natur der Extinktion und die Schwarmgröße erörtert.

Es wurden Beobachtungen über die Einwirkung eines elektrischen Feldes angestellt.

1. Eine Art von Kataphorese wurde beobachtet.

2. Eine momentane Strömung wurde beim Anlegen des Feldes beobachtet. Die Erscheinung wurde als Folge der elektrischen Anisotropie der Schwärme ausgelegt.

3. Die Änderung der Lichtextinktion in elektrischen Feldern wurde bestimmt. Die Extinktion steigt plötzlich bei ca. 100 Volt/cm zu einem Werte, der dann beinahe konstant ist.

a) Der Effekt nimmt mit der Temperatur ab, und

b) mit der Wellenlänge zu.

4. Gewisse anisotrope Flüssigkeiten werden im elektrischen Felde doppeltbrechend. Die Doppelbrechung erreicht einen Zustand der Sättigung.

Upsala, Dezember 1917.
Chemisches Universitätslaboratorium.

(Eingegangen 10. Februar 1918.)

2. *Über die spektrale Polarisation des diffusen Sonnenlichts in der Erdatmosphäre;* von H. Dember und M. Uibe.

(Abdruck aus den Berichten der Mathemat.-Phys. Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, Bd. 69, 30. April 1917.)

I. Teil: Beobachtungen neutraler Punkte.

Vierter Bericht über die Ergebnisse der auf Teneriffa ausgeführten Arbeiten.

§ 1. Einleitung.

Betrachtet man an einem klaren Tage kurz vor und nach Sonnenauf- und Untergang aufmerksam den Himmel, so erblickt man mit bloßem, ausgeruhtem Auge leicht die bekannten Haidingerschen Büschel. In der Vertikalebene Sonne—Auge—Zenit erscheinen sie von hellgeblich-brauner Farbe, senkrecht gekreuzt von blauen, deren Farbton wenig vom Blau der Umgebung verschieden ist. An klaren Tagen sind die blauen Büschel sehr scharf und fast metallisch glänzend, auch oft deutlicher als die gelben, sichtbar. Die Untersuchung mit dem Nicolschen Prisma oder dem Savartschen Polariskop zeigt, daß die Längsachse der gelben Büschel in die Polarisationsebene des von der anvisierten Himmelsstelle ausgehenden polarisierten Lichts fällt, so daß die blauen die Richtung der Ätherschwingungen anzeigen. Auch außerhalb des Sonnenvertikals können die Büschel zur Orientierung über die Lage der Polarisationsebene dienen. Im allgemeinen fällt am Himmel die Polarisationsebene mit der Ebene Auge—Aufpunkt—Sonne zusammen. Steht die Sonne im Horizont, so sind die Büschel im Zenit zwar kleiner als nahe dem Horizont, aber sehr deutlich und scharf.[1]) Im Zenit gelingt auch mit Hilfe des Nicols die stärkste Verdunkelung: Die Polarisationsgröße (Intensität des polarisierten Lichts: Intensität des Gesamtlichts) hat im Sonnenvertikal bei einer Winkeldistanz von etwa 90° von der Sonne ein Maximum. Die Polarisationsgröße nimmt nach der Sonne und ihrem Gegenpunkt hin ab, um zwischen

1) Was die Ursache für die verschiedene Größe ist und wodurch das wechselnde Vorherrschen der gelben oder blauen Farbe bedingt wird, ist noch unbekannt.

10—20° über der Sonne und im gleichen Winkelabstand über ihrem Gegenpunkt den Wert Null in den neutralen Punkten von Babinet und Arago zu erreichen. Auch unterhalb der Sonne hat man etwa im gleichen Abstandsbereich den nach Brewster benannten neutralen Punkt beobachtet.

Von den beiden ersten Tatsachen, der Lage der Polarisationsebene und des Maximums der Polarisationsgröße bei 90° Winkelabstand von der Sonne, gibt uns die Rayleighsche Theorie vom Blau des Himmels Rechenschaft. Bildet der von der Sonne ausgehende Primärstrahl mit dem vom Licht diffundierenden Teilchen ausgehenden sekundären Strahl den Winkel φ, so gelangt man nach Rayleigh für die Polarisationsgröße Φ des diffusen Lichts aus dieser Richtung zum Ausdruck

$$\frac{\text{Intensität des polarisierten Lichts}}{\text{Intensität des Gesamtlichts}} = \Phi = \frac{\sin^2\varphi}{1+\cos^2\varphi}$$

mit einem Maximum bei $\varphi = 90°$ und dem Absolutwert $\Phi = 1$ an dieser Stelle, d. h. vollständiger Polarisation. Der Wert $\Phi = 0$, natürliches Licht, wird erreicht für $\varphi = 0$ und $\varphi = 180°$, für die direkt von der Sonne kommenden Strahlen und für die vom Gegenpunkt ausgehenden. Für die Erklärung des Zustandekommens der neutralen Punkte versagt die ursprüngliche Rayleighsche Theorie, ebenso ist sie ohne weitere Annahmen nicht imstande zu erklären, daß im Winkelabstande 90° von der Sonne die Polarisationsgröße meistens kleiner als 1 beobachtet wird.

Um das Zustandekommen der zwischen Sonne oder ihrem Gegenpunkt und den neutralen Punkten vorherrschenden horizontalen Polarisation (Polarisationsebene liegt horizontal) zu deuten, nimmt Soret[1]) und nach ihm Hurion[2]) eine sekundäre Diffusion des Lichts und bestimmte Verteilung der Luftmolekeln in der Atmosphäre an. Eine Luftmolekel erhält danach nicht nur direktes Sonnenlicht, sondern empfängt überdies noch diffundiertes Licht von allen übrigen Luftmolekeln der halbkugelförmig gedachten Atmosphäre. Für eine Luftmolekel im Mittelpunkt dieser Halbkugel ist die Wirkung der sekundären Zerstreuung die gleiche wie die Wirkung eines in der Richtung

1) J. L. Soret, Ann. Chim. Phys. (6) 14. p. 503. 1888.
2) A. Hurion, Ann. Chim. Phys. (7) 7. p. 456. 1896.

der Sonnenstrahlen einfallenden Strahles unpolarisierten Lichts, zu dem sich die Wirkung eines schwächeren Lichtstrahles addiert, bei dem die Ätherschwingungen in der Richtung der direkten Sonnenstrahlen stattfinden, der also in einer senkrecht zu dieser Richtung liegenden Ebene polarisiert ist. Dieser Strahl ruft eine Polarisation hervor, die senkrecht liegt zu derjenigen, welche die primären Sonnenstrahlen erzeugen. Man hat diese Komponente horizontale oder negative Polarisation genannt.[1]) Die Polarisationsgröße der primären Rayleighschen Diffusion wird durch das Hinzukommen der dazu senkrechten Komponente am ganzen Himmel geschwächt. Aber zum Überwiegen der horizontalen Polarisation an irgendeiner Stelle innerhalb des Sonnenvertikals genügt diese sekundäre Diffusion noch nicht, erklärt dagegen schon die Abweichung der Polarisationsgröße vom Werte 1 in 90° Abstand von der Sonne.

Außerdem, da die Annahme einer halbkugelförmigen Atmosphäre nicht den Tatsachen entspricht — wir haben es ja mit einer sehr flachen Kugelkalotte zu tun — sind auch die zerstreuenden Luftmolekeln in der Atmosphäre nicht, wie oben angenommen worden war, gleichmäßig verteilt, sondern in den unteren Schichten ist ihre Zahl im cm^3 größer als in den oberen. Soret und Hurion kommen wohl den tatsächlichen Verhältnissen sehr nahe, wenn sie die Wirkung der Erdatmosphäre rechnerisch ersetzen durch die Wirkung einer halbkugelförmigen Atmosphäre mit gleichmäßiger Molekelverteilung, vermehrt um die Wirkung eines flachen kreisförmigen Ringes, der zentrisch um den Mittelpunkt der Halbkugel im Horizont

1) Sowohl der Ausdruck horizontale wie negative Polarisation ist, wie die Durchsicht der Literatur zeigt, leicht irreführend. Die horizontale Polarisation liegt einerseits außerhalb des Sonnenvertikals meist nicht horizontal, andererseits ist es ratsam, die Bezeichnung positive oder negative Polarisation für das Vorzeichen der Polarisationsgröße zu bewahren, die wir mit positiv bezeichnen, wenn die senkrecht zur Ebene Auge—Aufpunkt—Sonne schwingende Komponente, der Rayleighsche Vektor, die dazu senkrechte Komponente, den Wienerschen Vektor, überwiegt. Chr. Wiener hat rechnerisch in ausführlicher Weise den Einfluß auf die Himmelshelligkeit aller der Teilchen untersucht, die groß sind gegen die Wellenlänge des Lichts und auch die mehrfache Reflexion und die Bodenrückstrahlung berücksichtigt. Abhandlungen der Kaiserl. Leop.-Carol. Akad. d. Naturf. Nova Acta, Bd. 73, Nr. 1. 1896; Bd. 91. Nr. 2. 1909.

liegt. Die von diesem Ring ausgehenden primär und sekundär diffundierten Strahlen haben im Sonnenvertikal überwiegend vertikale Schwingungskomponenten, d. h. sie sind horizontal polarisiert und bewirken, daß im Osten und Westen — Sonne im Horizont gedacht — um Sonne und Gegenpunkt derselben, die horizontale Polarisation stärker ist als die vertikale. Dort, wo die vom 90°-Punkt zur Sonne bzw. Gegensonne abnehmende vertikale Polarisation der primären Rayleighschen Diffusion gleich ist der in der entgegengesetzten Richtung abnehmenden horizontalen, wie sie die sekundäre Diffusion liefert, entstehen die neutralen Punkte von Babinet und Arago; unterhalb der Sonne derjenige von Brewster.

Die Rayleighsche Theorie, sowie die Erweiterungen von Soret und Hurion setzen voraus, daß die Durchmesser der zerstreuenden Teilchen klein gegen die Wellenlänge des auffallenden primären Lichts sind. Die Menge des seitlich diffundierten Lichts ist abhängig vom Volumen des zerstreuenden Teilchens, doch solange dieses klein gegen λ^3 bleibt, für alle Wellenlängen in der gleichen Weise, nämlich proportional λ^{-4}. Erst wenn das Volumen der Teilchen mit λ^3 vergleichbar wird, werden zuerst die kurzen Wellen nach anderen (unbekannten) Gesetzen diffundiert, bis schließlich für sehr große Teilchen die Zerstreuung durch gewöhnliche Reflexion eintritt. In der Erdatmosphäre, besonders in den unteren Schichten, sind stets Teilchen zwischen diesen Grenzen vorhanden, wodurch eine für verschiedene λ verschiedene Polarisationsgröße hervorgerufen wird und dadurch ein spektrales Auseinanderziehen der neutralen Punkte; so daß die Messungen ein neutrales Spektralband im Sonnenvertikal erwarten lassen.

Die Zuhilfenahme des Einflusses gröberer Teilchen für die Erklärung hat das Mißliche, daß weder deren Anzahl, Größe noch Form bekannt ist. Auch geben Messungen der Staubkernzahl, des Wasserdampfgehaltes und der Ionenzahl am Beobachtungsort nur wenig Anhalt über die Beschaffenheit der gesamten strahlenden Atmosphärensäule, deren Polarisation gemessen wird. Es tritt hier die gleiche Schwierigkeit auf wie bei der Berechnung der atmosphärischen Strahlenbrechung des Lichtes, das von einem Stern ausgehend, untere Schichten durchläuft. Sieht man bei der Diskussion der spektralen Po-

larisation aus diesem Grunde von der direkten Wirkung der gröberen Teilchen ab und führt die für höhere Schichten bekannte spektrale Extinktion und Absorption dafür ein, so gelangt man, wie unten gezeigt wird, zu einer qualitativ hinreichenden Erklärung der bisherigen Beobachtungen und unserer Messungen über die Lage der neutralen Punkte verschiedener Farbe.

Die vorhandenen Messungen der atmosphärischen Polarisationsgröße bei verschiedenen λ sind nicht eindeutig[1]) und über die Verschiebung der Lage der neutralen Punkte bei Beobachtungen mit verschiedener Farbe liegt, außer einer Beobachtung von Cornu[2]) an zwei außerordentlichen Punkten außerhalb des Sonnenvertikals, nur eine Meßreihe von Jensen[3]) vor. Jensen fand für den Aragoschen Punkt in der Lage des roten und grünen Punktes Differenzen bis zu 8,3°, und zwar lag der rote neutrale Punkt der Sonne näher als der grüne. Busch hat diese Beobachtungen auch für den Brewsterschen Punkt bestätigt, doch ist nicht gesagt, ob die Abweichungen hierbei im gleichen Sinne gefunden worden sind.

Für den Aragoschen Punkt konnten wir die Beobachtungen der Herren Busch und Jensen im wesentlichen bestätigen; die Resultate unserer Messungen der Polarisationsverhältnisse unterhalb der Sonne, worüber hier hauptsächlich berichtet werden soll, weichen davon ab und haben zur Auffindung eines neuen neutralen Punktes geführt.

§ 2.

Unter den neutralen Punkten ist der zuerst entdeckte Aragosche auch derjenige, der sich mit Hilfe eines Polariskops z. B. des Savartschen, am leichtesten auffinden und beobachten läßt. Diese Eigenschaft verdankt er hauptsächlich dem Umstand, daß sich die geradlinigen isochromatischen Streifen, ihre Umkehr und ihr Verschwinden im Savartschen Polariskop, das von der Mehrzahl der Forscher benutzt worden

1) Darüber siehe eine sich hieran anschließende Untersuchung über die spektrale Polarisationsgröße.

2) A. Cornu, Compt. Rend. 99. p. 491. 1884; Journal de Physique (2) 4. p. 53. 1885.

3) F. Busch u. Chr. Jensen, Tatsachen und Theorien der atmosphärischen Polarisation, p. 251—252, Hamburg 1911.

ist und noch benutzt wird, bei der geringen Allgemeinhelligkeit in rund 160° Winkeldistanz von der Sonne leichter mit dem Auge wahrnehmen lassen als in etwa 20° Abstand. Die Beobachtung des über der Sonne zu suchenden Babinetschen Punktes ist weit schwieriger auszuführen als die des Aragoschen, und eine Verfolgung des Brewsterschen Punktes unterhalb der Sonne mit dem bisherigen Hilfsmitteln ist überhaupt nur sehr geschickten Beobachtern gelungen. Das Savartsche Polariskop erlaubt noch Polarisationsgrößen von 1—2% zu erkennen[1]), trotzdem scheint es schwierig zu sein, mit seiner Hilfe ein Spektroskop für das Studium der Himmelpolarisation zu konstruieren. Schon der Ersatz der Turmalinplatte daran durch einen Nicol erschwert — wenn man nicht zu sehr großen Abmessungen übergehen will — die Beobachtung durch eine Beschränkung des Gesichtsfelds und Verminderung der Helligkeit.[2]) Dazu kommt, daß eine rein optische Methode des Photometrierens, z. B. unter Verwenduug eines Lummer-Brodhunschen Würfels, eine Vergleichslampe erfordert, deren Versorgung und Konstanthaltung bei größeren Intensitäten der Lampe, wie sie bei spektraler Zerlegung notwendig sind, außerhalb des Laboratoriums auf nicht geringe Schwierigkeiten stößt.

Die Erforschung der neutralen Punkte, auf deren Wichtigkeit für die Meteorologie von Zeit zu Zeit immer wieder hingewiesen worden ist[3]) und die in neuerer Zeit in den geschickten Händen der Herren Busch und Jensen wieder einen neuen Fortschritt zu verzeichnen hat, ist wohl auch hauptsächlich durch diese Schwierigkeit zum Stocken gekommen.

Die sehr empfindliche lichtelektrische Photometrie vermeidet alle diese Schwierigkeiten und eliminiert besonders die vergleichende Tätigkeit des Auges, was bei der Photometrierung in verschiedenen Farben und bei längeren Beobachtungsreihen von Vorteil ist. Das von uns zu früheren Messungen

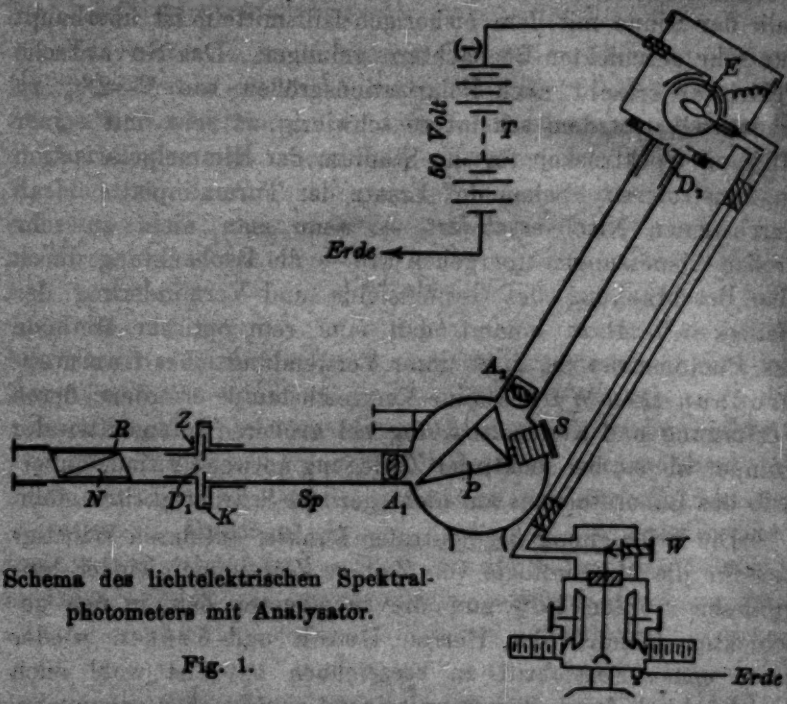
---

1) Louis Bell, Proc. American. Acad. of Arts a. Sciences 43. p. 407. 1908.

2) Über einen solchen Versuch vgl. Busch und Jensen a. a. O. p. 286.

3) Chr. Jensen, Met. Z. 16. p. 496. 1899: Met. Z. p. 545. 1901; D. Dorsey, Monthly Weather Review 28. Nr. 9. p. 382. 1900; G. L. Schultz, Fortschr. d. Phys. 58. II. p. 385. L. Bell a. a. O.

benutzte lichtelektrische Spektralphotometer[1]) konnte nach Vorschaltung eines Nicolschen Prismas N (siehe Fig. 1) zur Messung von Polarisationsgrößen gebraucht werden. Das Nicolsche Prisma ist mit Hilfe des Metallrohres R drehbar. R trägt einen Zeiger Z, der auf einer Winkelteilung spielt, die auf dem Kapseldeckel K befestigt ist. Der Kapselboden sitzt



Schema des lichtelektrischen Spektralphotometers mit Analysator.

Fig. 1.

fest auf dem Spaltrohr S_p des Spektrometers. Das Licht fällt durch das Nicolsche Prisma N, Spektrometerspalt D_1, Quarzflußspatachromat A_1, Quarzprisma P, zweites Achromat A_2 und bildet den Spalt D_1 in der Ebene des zweiten Spaltes D_2 ab. Durch Drehung der Schraubentrommel S läßt sich die durch den Spalt D_2 fallende und ausgeblendete Wellenlänge, die auf S in $\mu\mu$ ablesbar ist, ändern und fällt auf das kolloidale Kalium der Elster-Geitelschen lichtelektrischen Zelle E. Die hier durch die lichtelektrische Wirkung ausgelösten Elektronen und durch Ionenstoß erzeugten Ionen geben ihre Ladung an das Einfaden-Elektrometer W ab.

1) H. Dember, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 67. p. 108. 1915; Ann. d. Phys. 49. p. 599. 1916.

Meist benutzten wir die sogenannte „Auflademethode“[1], so daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Fadens über der Elektrometerskala ein relatives Maß für die einfallende Lichtintensität ist. Ist z. B. p_1 die in der Zeit τ_1 durchlaufene Anzahl von Skalenteilen des Elektrometers bei der ersten Hauptstellung des Nicols (Große Diagonale und damit Polarisationsebene im Sonnenvertikal) und p_2, τ_2 die entsprechenden Werte für die zweite Hauptstellung (Kleine Diagonale im Sonnenvertikal), so ist die Polarisationsgröße an der anvisierten Himmelsstelle

$$\Phi = \frac{\frac{p_1}{\tau_1} - \frac{p_2}{\tau_2}}{\frac{p_1}{\tau_1} + \frac{p_2}{\tau_2}}.$$

Zur Festlegung der neutralen Punkte ist nicht erforderlich, so lange zu suchen, bis ein Wert $\frac{p_1}{\tau_1} = \frac{p_2}{\tau_2}$ ist, und damit $\Phi = 0$ erreicht wird, sondern man hat, die Kenntnis der Lage des Punktes annähernd vorausgesetzt, nur den Verlauf der Intensitäten für die beiden Vektoren, die durch ihr zugehöriges p/τ gemessen werden, in Abhängigkeit vom Winkelabstand γ von der Sonne zu verfolgen. Die graphische Bestimmung des Schnittpunktes der so erhaltenen Intensitätskurven gibt dann ohne weiteres die Lage des gesuchten neutralen Punktes.

Mit den uns am Ort zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln war es uns nicht möglich, den Polarisationsaufsatz so exakt zu bauen, daß die Drehungsachse streng mit der Achse des Spaltrohres zusammenfiel, und eine einmal erhaltene Lage über mehrere Wochen bewahrte. Eine mißliche Folge davon war, daß bei Einstellung des ganzen Instrumentes auf eine weiße diffus reflektierende Wand oder, wenn direktes Sonnenlicht durch ein möglichst homogenes Stück Papier hindurchfiel, selbst wenn mit dem Savartschen Polariskop keine Polarisation erkennbar gewesen ist, p_1/τ_1 nicht gleich p_2/τ_2 war. Wir bestimmten deshalb regelmäßig die Konstande k_λ der Beziehung

$$\frac{p_1}{\tau_1} = k_\lambda \cdot \frac{p_2}{\tau_2},$$

wo k von λ abhängig ist.

1) Siehe W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität, Leipzig 1915, dort auch Winke und Vorschriften, die bei lichtelektrischen Messungen zu beachten sind.

Bei Benutzung von Alkalizellen wird es sich wegen der selektiven lichtelektrischen Wirkung auch bei exaktester optischer Justierung nicht erreichen lassen, daß $k_1 = 1$ wird. Bei unseren über etwa $^3/_4$ Jahr ausgedehnten Messungen schwankte k_1 meist zwischen 0,90 und 1,10 für die verschiedenen λ.

§ 8. Brewstersches neutrales Spektralband.

Die sorgfältigsten und zahlreichsten Beobachtungen des Brewsterschen neutralen Punktes sind von Brewster selbst ausgeführt. Im allgemeinen ist die Auffindung in Nordeuropa weit schwieriger als die der anderen Punkte. Wir haben deshalb während einer großen Reihe von Beobachtungstagen Messungen der Polarisation unterhalb der Sonne angestellt.

Tabelle 1 und ihre graphische Darstellung in Fig. 2 geben die Art der Auffindung eines neutralen Punktes bei 10,25°

Tabelle 1.

Villa flor 1. X. 1916.

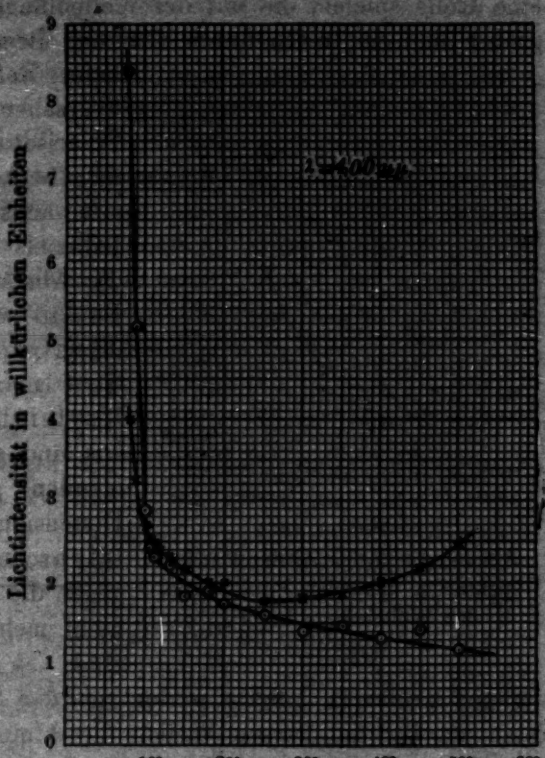
Sonnenhöhe φ	λ	Winkelabstand γ unter der Sonne	Rayleighscher Vektor p/π	Wienerscher Vektor p/π
59,0°	400 $\mu\mu$	8,0°	4,00	8,46
59,0	400	9,0	3,26	5,18
59,0	400	10,0	2,77	2,85
59,0	400	10,5	2,58	2,47
59,0	400	11,0	2,48	2,36
58,9	400	13,0	2,27	2,21
58,8	400	15,0	2,17	1,89
58,7	400	18,0	2,04	1,90
58,6	400	20,0	2,00	1,74
58,5	400	25,0	1,79	1,62
58,3	400	30,0	1,82	1,40
58,2	400	35,0	1,825	1,44
58,1	400	40,0	2,00	1,31
58,0	400	45,0	2,14	1,89
57,8	400	50,0	2,38	1,19

unterhalb der Sonne wieder, mit einer Wellenlänge $\lambda = 400$ $\mu\mu$ gemessen. Es ist dieses der von Brewster entdeckte neutrale Punkt, der sich, wie die Tabelle 2 zeigt, stets nahe in diesem Winkelabstand von der Sonne finden läßt.

Außer von der Sonnenhöhe ist die Lage dieses Punktes fast unabhängig von dem Wasserdampfgehalt der Luft. Selbst durch einen dünnen Cirrennebel hindurch gemessen, fanden

wir seinen Sonnenabstand zwischen 10 und 11°, ganz im Gegensatz zu dem Befund anderer Beobachter beim Aragoschen und Babinetschen Punkt, deren Lage so stark von der Beschaffenheit der Atmosphäre abhängt, daß man vorgeschlagen hat, die Lageänderung zu meteorologischen Voraussagen zu benutzen.

Aus den Messungen geht weiter eine Abhängigkeit der Lage der neutralen Stellen von der Wellenlänge des Lichtes hervor. Man findet keinen neutralen Punkt oder neutrale Brücke, sondern ein neutrales Spektralband. *Nur für die einzelne bestimmte Wellenlänge ist im Sonnenvertikal ein neutraler Punkt vorhanden.* Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des Abstandes γ von der Wellenlänge λ an zwei guten Tagen beim ersten Punkt unterhalb der Sonne (P_{u_1}). Es liegt bei P_{u_1} das kurzwellige Ende des neutralen Spektralbandes der Sonne näher als das langwellige.

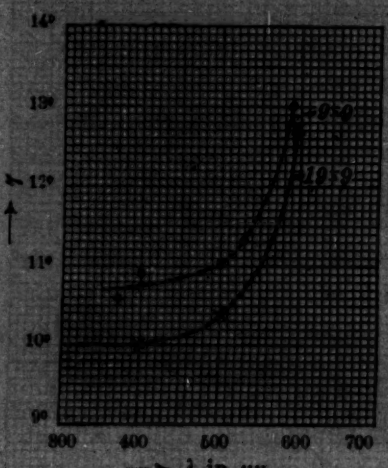


→ Winkelabstand unterhalb der Sonne.
× Rayleighscher Vektor. ⊙ Wienerscher Vektor.
Brewsterscher neutraler Punkt.

Fig. 2.

Die ursprüngliche Rayleighsche und die sich darauf stützende erweiterte Theorie von Soret Hurion geben über die Entstehung der spektralen neutralen Bänder keine Auskunft. Denn, sind alle diffundierenden Teilchen klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichts, so ist an einer bestimmten

Himmelsstelle die Polarisationsgröße für alle Wellenlängen die gleiche und der Rayleighsche Vektor wird gleich dem Wienerschen, und zwar auf dem Sonnenvertikal in Punkten und nicht in Bändern. Macht man die Annahme, daß besonders an der der Sonne zugewandten Seite der Atmosphäre Teilchen eine Rolle spielen, die mit der Wellenlänge vergleichbar oder größer sind, so treten durch Beugung, Brechung und gewöhnliche Reflexion schwer zu übersehende Verhältnisse der Polarisationen ein. Es ist vielfach beobachtet worden, daß mit wachsender Trübung des Himmels (weißlicher werden) die Abstände der neutralen Punkte von der Sonne und ihrem Gegenpunkt anwachsen. Geht man von der reinen Rayleighschen Atmosphäre aus und schreibt hinzukommenden gröberen Teilchen Dimensionen zu, die im Rayleighschen Sinne noch klein gegen die roten Wellen, aber nicht mehr gegen die blauen sind, so liegen die kurzwelligen neutralen Punkte weiter von der Sonne weg als die roten, da für die kurzen Wellen die Atmosphäre getrübt ist, aber nicht die langen. Diese Überlegung führt nicht zum Ergebnis unserer Versuche.



Abhängigkeit des Abstandes der spektralen neutralen Punkte von der Wellenlänge bei P_{max}.
Fig. 8.

Der Punkt 10—11° unterhalb der Sonne ändert seinen Abstand von dieser selbst bei Anwesenheit leichter Cirrennebel nicht. Man wird daher gezwungen, anzunehmen, daß bei seiner Bildung größere Teilchen keine Rolle spielen. Die Einführung der spektralen Extinktion in die Betrachtung ohne Berücksichtigung gröberer trübender Teilchen als die Luftmolekeln selbst, führt zu einer Erklärung der hier gefundenen Tatsachen.

Da das Vorherrschen der horizontalen Polarisation in der Nähe der Sonne und ihres Gegenpunktes durch die sekundäre

Diffusion hervorgerufen wird, d. h. durch Zustrahlung des Himmels, so erleiden diese Strahlen, ehe sie die Sonnennähe (oder Nähe des Gegenpunktes) erreichen, eine Extinktion, die für die kurzwelligen Lichtstrahlen bedeutend stärker ist als für die langwelligen.[1]) Eine Folge davon ist, daß der Wienersche Vektor der roten Strahlen in der Nähe der Sonne (Gegenpunkt) vorherrscht und daher auch die vertikale, von der ersten Rayleighschen Diffusion herstammende Polarisation erst in größerer Entfernung von der Sonne aufhebt. Dagegen erzeugen die schwachen kurzwelligen Strahlen nur eine geringe horizontale Polarisation, die vertikale Polarisation derselben reicht deshalb bis nahe an die Sonne heran, ehe sie von der horizontalen, nach der Sonne hin stärker werdenden, aufgehoben wird. Es liegen demzufolge die neutralen Punkte der kurzwelligen Strahlen bei den unteren neutralen Punkten (und vermutlich auch bei den oberen) der Sonne näher als die der langwelligen, was auch die Beobachtungen ergeben.

§ 4. Neuer neutraler Punkt.

Während der erste neutrale Punkt unterhalb der Sonne eine bemerkenswert konstante Winkeldistanz von der Sonne besitzt, hat der zweite, neu aufgefundene, dessen Art der Feststellung und Lage Fig. 4 und Tabelle 2 zeigen, einen variabeln Abstand und war an einigen Tagen nicht auffindbar. Der Punkt entsteht dann, wenn bei höherem Sonnenstand die am Horizont liegende horizontale Polarisation der unterhalb des Punktes P_2 sich erstreckenden, nach dem Horizont zu abnehmenden, vertikalen Polarisation gleich wird. Die unteren Schichten, wo der Sitz der horizontalen Polarisation ist, sind allen meteorologischen Einflüssen, wie Variation des Wasserdampfgehaltes, des Staubgehaltes, Schlierenbildung der Luftströmungen verschiedener Temperatur in hohem Maße ausgesetzt, wodurch die Stärke der horizontalen Polarisation veränderlich wird, und damit die Winkeldistanz des neutralen Punktes von der Sonne variiert oder eine Bildung des Punktes überhaupt nicht zustande kommt, wie in dem Fig. 2 herangezogenen Beispiel.

1) Vgl. H. Dember, Berichte d. Mathematisch-Physischen Klasse d. kgl. sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Leipzig 67. p. 106. 1915; Ann. d. Phys. 49. p. 599. 1916.

Aus diesen Gründen erscheint der Punkt (u_2) für die Wettervoraussage geeigneter als der Punkt (u_1), dessen Lage

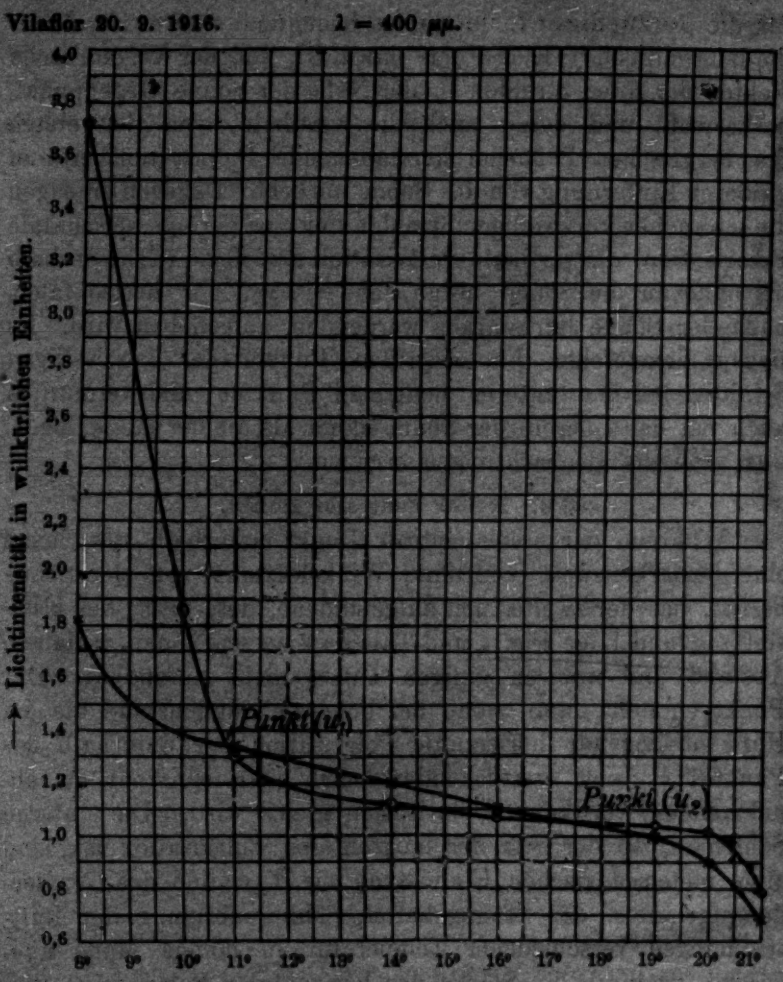


Fig. 4.

von den meteorologischen Umständen sehr wenig beeinflußt wird. Der mittlere Abstand des Punktes (u_2) von der Sonne ergibt sich aus unsern Messungen zu 25,5°.

Tabelle 2.

Neutrale Punkte unterhalb der Sonne.

Tag	Ort	λ	φ	γ	
				P_{n_1}	P_{n_2}
1916 28. 3.	Güímar	400 $\mu\mu$	62,8° n		29,0°
5. 4.	„	480	59,0 v		26,9
„	„	480	65,3 n		34,3
25. 4.	„	585	58,8 v		25,0
26. 4.	„	370	69,0 v	10,0°	
„	„	370	77,8 „	10,0	
„	„	370	47,8 n		21,0
29. 4.	„	400	71,5 v		35,0
„	„	400	71,0 „	9,8	
„	„	500	48,3 n	10,0	
„	„	400	36,8 „	9,4	
30. 4.	„	480	58,8 v	10,0	
5. 9.	Vilaflor	430	38,9 v	10,9	
„	„	430	42,0 „	10,5	
„	„	500	46,5 „	11,75	
„	„	430	62,9 „	11,5	
„	„	500	65,7 „	12,0	
„	„	430	69,3 „	10,65	
„	„	500	68,8° n	11,9	
„	„	430	42,2 „	10,45	
„	„	500	37,4 „	11,2	
9. 9.	„	430	37,2 v	10,0	
„	„	430	62,0 „	11,5	
„	„	370	40,0 n	10,6	
„	„	400	42,9 „	10,9	
„	„	500	41,6 „	11,0	
„	„	585	38,2 „	11,3	
„	„	589	35,0 „	13,0	
10. 9.	„	430	29,5 v	10,5	
„	„	430	43,6 „	10,5	
12. 9.	„	420	29,2 v	10,4	
13. 9.	„	430	59,4 v	10,9	
„	„	430	66,4 „	11,0	
„	„	500	65,9 n	12,4	
„	„	500	24,7 „	10,6	
14. 9.	„	430	35,1 v	10,75	
„	„	500	36,5 „	11,5	
„	„	400	38,7 „	10,4	
„	„	430	55,3 „	10,5	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Tag	Ort	λ	φ	γ	
				P_{u_1}	P_{u_2}
1916 18. 9.	Vilaflor	430 $\mu\mu$	33,0 v	10,6	
19. 9.	„	400	27,2 v	10,0	
„	„	500	28,8 „	10,3	
„	„	589	34,5 „		17,75
„	„	589	37,5 „	12,7	
20. 9.	„	400	27,3 v	10,6	
„	„	400	29,3 „		23,3
„	„	400	38,3 „	10,7	
„	„	500	41,3 „	10,7	
„	„	500	54,9 „	10,75	
„	„	400	55,9 „	10,7	
„	„	400	30,5 n		17,9
„	„	400	29,5 „	10,9	
21. 9.	„	500	25,8 v	10,3	
„	„	400	29,0 „	9,9	25,9
23. 9.	„	500	25,8 v	10,1	
„	„	400	28,0 „	9,9	24,7
25. 9.	„	500	61,4 v	11,1	
„	„	500	59,7 n	10,9	

§ 5. Aragosches neutrales Spektralband.

Da die am Punkt $P_{(u_1)}$ festgestellte Veränderung der Lage mit der Wellenlänge (rot weit — blau nahe der Sonne) den umgekehrten Sinn hat wie bei den Messungen, welche die Herren Busch und Jensen am Aragoschen Punkt ausgeführt haben (rot nahe der Sonne — blau weit), so haben wir an günstigen Tagen auch spektrale Messungen an diesem Punkte vorgenommen. Tab. 3 gibt die Ergebnisse wieder

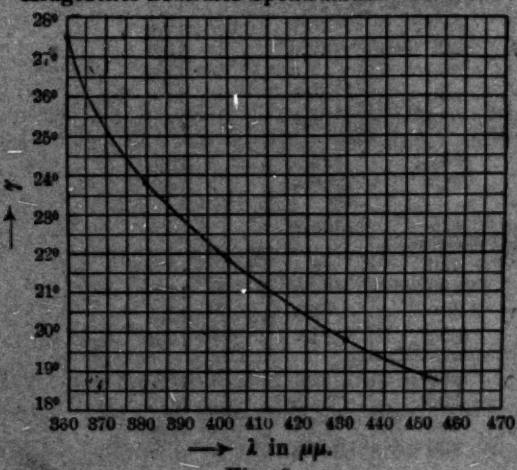


Fig. 5.

und Fig. 5 die Abhängigkeit der Lage von der Wellenlänge für einen ausgewählten Tag.

Tabelle 3.

Aragosches neutrales Spektralband.
Ort: Vilaflor 1916.

Tag	λ	φ	γ
10. 9.	430 $\mu\mu$	11,2° v	20,4°
12. 9.	420	9,9 v	19,7
13. 9.	430	21,2 n	18,4
„	500	17,7 „	22,75
„	430	16,6 „	25,2
„	400	13,35 „	21,25
„	380	12,2 „	18,2
„	450	11,0 „	16,9
14. 9.	430	8,2 v	19,8
„	450	9,6 „	18,9
„	400	13,0 „	21,8
„	380	14,8 „	23,8
„	360	16,9 „	27,5
19. 9.	400	8,2 v	17,8
„	430	9,75 „	22,75
„	430	13,0 „	23,7
„	400	15,6 „	24,9
20. 9.	450	2,6 v	16,5
„	400	4,8 „	17,8
„	450	8,4 „	17,7
„	400	10,1 „	19,9
23. 9.	400	4,5 v	15,5
27. 9.	400	5,0 v	16,0
„	480	7,8 n	13,8
„	400	6,9 „	15,7
„	480	4,2 „	12,2
„	450	1,6 „	13,9
28. 9.	400	5,0 v	17,3
„	380	7,5 „	19,5
29. 9.	400	6,1 v	28,1
18. 10.	450	2,3 v	22,2

Die Beobachtungen bestätigen diejenigen der Herren Busch und Jensen.

Das Aragosche spektrale neutrale Band kommt in ähnlicher Weise zustande, wie das Brewstersche (P_{u_1}). Betrachtet

muß die Polarisationsverhältnisse kurz vor Sonnenaufgang, so treffen direkte Sonnenstrahlen nur die obersten Atmosphärenschichten und rufen dort durch primäre Diffusion vertikale Polarisation hervor. An der Seite des Sonnenpunkts entsteht durch sekundäre Diffusion horizontale Polarisation, wo beide einander gleich sind, entsteht der Aragosche Punkt. Erscheint die Sonne über dem Horizont, so gelangen direkte Sonnenstrahlen zu den unteren Schichten der Gegenseite, und zwar wegen der starken Extinktion der ultravioletten und blauen Strahlen überwiegend lange Wellen. Dies hat zur Folge, daß um den Gegenpunkt die vertikale Polarisation besonders der langen Wellen verstärkt wird, so daß die neutralen Stellen um so mehr sich dem Gegenpunkt nähern, je langwelliger das einfallende Licht ist. Es entsteht ein neutrales Band, mit dem kurzwelligen Ende nach außen.

§ 8. Resultate.

1. Der Winkelabstand des Brewsterschen Punktes P_u von der Sonne ist, wenn nicht sehr starke atmosphärische Störungen mitwirken, von der Zenitdistanz der Sonne unabhängig.

2. Außer dem Brewsterschen Punkt (P_u) liegt unterhalb der Sonne noch ein zweiter neutraler Punkt (P_{u_1}) im mittleren Winkelabstand von 25,5° von der Sonne. Seine Lage ist stark abhängig von der Beschaffenheit der Atmosphäre.

3. Beim Brewsterschen neutralen Spektralband liegen die kurzwelligen neutralen Punkte der Sonne näher als die langwelligen.

4. Beim Aragoschen neutralen Spektralband liegen die langwelligen neutralen Punkte dem Gegenpunkt der Sonne näher als die kurzwelligen.

Güímar auf Teneriffa, 13. Februar 1917.

(Eingegangen 8. März 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

A[illegible]

Wer[illegible] und Optik, [illegible]

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

System Gaede, D.R.P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter u. Reiff. mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

1918. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten;* von *A. Landé.*

Inhalt.

I. Teil. Mathematische Lösung des Schwingungsproblems: § 1. Die Schwingungsgleichungen. — § 2. Strenge Lösung. — § 3. Mehrfache Eigenfrequenzen. — § 4. Näherung für schwache Koppelung und isotrope Bindung. — § 5. Zweite Methode der Näherung.

II. Teil. Diskutierung besonderer Modelle: § 6. Zentralkoppelung; asymmetrisches Tetraeder. — § 7. Drehkoppelung bei anisotroper Bindung. — § 8. Zentralkoppelung bei anisotroper Bindung. — § 9. Anwendung auf das asymmetrische Tetraeder.

Die von M. Born begründete Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens von Kristallen, isotropen und anisotropen Flüssigkeiten[1]) beruht auf einer zweifachen Erweiterung der gewöhnlichen Dispersionstheorie: I. Die von der Lichtwelle zum Mitschwingen angeregten Partikel sind miteinander durch konservative (ein Potential besitzende) Kräfte gekoppelt. II. Der Abstand merklich gekoppelter Teilchen ist klein, aber nicht zu vernachlässigen gegen die Wellenlänge des auffallenden Lichtes, so daß Partikel in verschiedenen Schwingungs*phasen* aufeinander wirken. — In Kristallen, wo jedem Teilchen sein bestimmter Platz im Raumgitter zukommt, soll jedes Partikel mit allen anderen durch schnell mit der Entfernung abnehmende Kräfte verbunden sein. In Flüssigkeiten, wo jedes Atom nur innerhalb des Moleküls seine feste Gleichgewichtslage hat, während die Orientierung im Raume wechselt, wird eine Koppelung nur zwischen den Teilen ein und desselben Moleküls angenommen. Fällt linear polarisiertes Licht auf eine Flüssigkeit, welche

1) M. Born, Physik. Zeitschr. 16. p. 251. 1915. — C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. p. 1. 1915. — M. Born, Ann. d. Phys. 55. p. 177. 1918. Letztere zusammenfassende Abhandlung wird im folgenden zitiert als Born, l. c.

wir im folgenden stets als *isotrop* annehmen wollen, so wird die Polarisationsebene gedreht, falls das einzelne Molekül der Flüssigkeit durch seinen geometrischen Aufbau und durch die Art der auf die Partikel wirkenden Kräfte eine Schraubenstruktur besitzt, wenn also das Molekül und sein Spiegelbild zwei enantiomorphe Formen darstellen. Stehen die optisch wirksamen Teile des Moleküls speziell unter dem Einfluß isotroper *Zentralkräfte*, so wird der einfachste Fall von Enantiomorphie gegeben durch vier verschiedene, nicht in einer Ebene liegende, miteinander gekoppelte Partikel, d. h. durch ein *asymmetrisches Tetraeder*; kompliziertere Schraubungstypen finden sich in den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen realisiert. Läßt man dagegen zu, daß die optisch wirksamen Teilchen an ihre Gleichgewichtslagen *anisotrop* gebunden oder durch nicht zentrale Kräfte gekoppelt sind, so können bereits weniger als vier Partikel ein schraubenartiges, also optisch aktives Molekül liefern. Die Natur liefert freilich optische Aktivität erst bei *vier* Partikeln; jedoch darf daraus nicht geschlossen werden, daß Anisotropien der einzelnen Partikel unwesentlich sind. Denn im Atomverband von nur zwei oder drei anisotropen Teilchen werden sich die ausgezeichneten Richtungen der Einzelatome gegenseitig so einstellen können, daß das Molekül doch eine Spiegelungsebene behält, also die Anisotropien nicht zur Wirkung kommen. Trotzdem wird es von Nutzen sein, Modelle mit weniger als vier Partikeln, in welche eine Schraubenstruktur durch schiefe Koppelungskräfte und anisotrope Bindungen hineingelegt wird, zu studieren, weil sich bei ihnen mit geringem Aufwand von Rechnung ein Drehungsvorgang im Einzelnen verfolgen läßt, wie er in seinen Grundzügen auch bei komplizierteren Modellen erhalten bleibt.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, die in den allgemeinen Formeln von Born vorkommenden allgemeinen Schwingungsgrößen explizit darzustellen, um mit ihrer Hilfe einige Modelle drehender Moleküle behandeln zu können. Trotz der Einfachheit der Ansätze ergibt sich eine sehr verwickelte Abhängigkeit der Drehung von der räumlichen Anordnung und den intramolekularen Kräften, die auch durch Näherungen nicht wesentlich vereinfacht werden kann. Bei diesem Sachverhalt darf nicht erwartet werden, daß man zahlenmäßige Vergleiche mit Beobachtungen an asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen erhält. Die wirklichen

Bewegungsgesetze der Elektronen werden überdies durch quantenhafte dynamische Gleichgewichte regiert; die dabei auftretenden Kreiselbewegungen, welche dem Molekül einen Drehungssinn einprägen, tragen möglicherweise zur natürlichen Drehung der Polarisationsebene bei. Über die Kreiselbahnen der Elektronen bei komplizierten organischen Verbindungen ist aber nichts bekannt. Daher kann die vorliegende Untersuchung nur als Vorarbeit gelten, welche zeigen soll, welche Eigenschaften der optischen Aktivität bereits durch die einfachsten mechanischen Grundvorstellungen erklärt werden, und wo kompliziertere Ansätze erforderlich sind.

I. Teil.

§ 1. Die Schwingungsgleichungen.

Das Molekül bestehe aus s einander beeinflussenden Teilchen mit den Massen $m_\varkappa$ und den Ladungen $\varepsilon_\varkappa$ ($\varkappa = 1, 2 \ldots s$), welche kleine Schwingungen um gewisse Gleichgewichtslagen ausführen sollen. Sind $X_\varkappa\ Y_\varkappa\ Z_\varkappa$ die Koordinaten der Partikel im Gleichgewichte, $\xi_\varkappa\ \eta_\varkappa\ \zeta_\varkappa$ die kleinen Verrückungskomponenten, bezogen auf ein im Molekül festes Koordinatensystem, so lauten die Bewegungsgleichungen, falls $\Phi(X_1 \ldots Z_s)$ mit den Ableitungen $\Phi_{X_1} \ldots \Phi_{Z_s}$ die potentielle Energie der auf die Partikel wirkenden Kräfte als Funktion ihrer Koordinaten bedeutet:

$$m_\varkappa \ddot{U}_\varkappa + \Phi_{X_\varkappa} = 0, \quad m_\varkappa \ddot{V}_\varkappa + \Phi_{Y_\varkappa} = 0, \quad m_\varkappa \ddot{W}_\varkappa + \Phi_{Z_\varkappa} = 0.$$

Bei kleinen Schwingungen um Gleichgewichtslagen sind die Kräfte $-\Phi_{X_\varkappa}$, $-\Phi_{Y_\varkappa}$, $-\Phi_{Z_\varkappa}$ homogene lineare Funktionen der Verrückungen:

$$\Phi_{X_\varkappa} = \Phi_{X_\varkappa X_\varkappa}\xi_\varkappa + \Phi_{X_\varkappa Y_\varkappa}\eta_\varkappa + \Phi_{X_\varkappa Z_\varkappa}\zeta_\varkappa \quad \text{usw.}$$

Durch den Ansatz

$$\xi_\varkappa = \frac{\alpha_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}} e^{i\omega t}, \quad \eta_\varkappa = \frac{\beta_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}} e^{i\omega t}, \quad \zeta_\varkappa = \frac{\gamma_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}} e^{i\omega t}$$

werden daher die Bewegungsgleichungen zu

$$\begin{cases} \alpha_\varkappa \omega^2 - \sum_{\varkappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\varkappa m_{\varkappa'}}} (\Phi_{X_\varkappa X_{\varkappa'}} \alpha_{\varkappa'} + \Phi_{X_\varkappa Y_{\varkappa'}} \beta_{\varkappa'} + \Phi_{X_\varkappa Z_{\varkappa'}} \gamma_{\varkappa'}) = 0, \\ \beta_\varkappa \omega^2 - \sum_{\varkappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\varkappa m_{\varkappa'}}} (\Phi_{Y_\varkappa X_{\varkappa'}} \alpha_{\varkappa'} + \Phi_{Y_\varkappa Y_{\varkappa'}} \beta_{\varkappa'} + \Phi_{Y_\varkappa Z_{\varkappa'}} \gamma_{\varkappa'}) = 0, \\ \gamma_\varkappa \omega^2 - \sum_{\varkappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\varkappa m_{\varkappa'}}} (\Phi_{Z_\varkappa X_{\varkappa'}} \alpha_{\varkappa'} + \Phi_{Z_\varkappa Y_{\varkappa'}} \beta_{\varkappa'} + \Phi_{Z_\varkappa Z_{\varkappa'}} \gamma_{\varkappa'}) = 0. \end{cases}$$

Durch Einführung der Abkürzungen

$$(1)\quad \begin{cases} \omega^2 = \Omega, \quad \dfrac{1}{\sqrt{m_\varkappa m_{\varkappa'}}} \Phi_{x_\varkappa x_{\varkappa'}} = A_{\varkappa\varkappa'}, \ldots \\ \dfrac{1}{\sqrt{m_\varkappa m_{\varkappa'}}} \Phi_{x_\varkappa y_{\varkappa'}} = G_{\varkappa\varkappa'}, \quad \dfrac{1}{\sqrt{m_\varkappa m_{\varkappa'}}} \Phi_{y_\varkappa x_{\varkappa'}} = G^*_{\varkappa\varkappa'}, \ldots \end{cases}$$

mit den Beziehungen

$$(1')\quad \begin{cases} A_{\varkappa\varkappa'} = A_{\varkappa'\varkappa}, \quad B_{\varkappa\varkappa'} = B_{\varkappa'\varkappa}, \quad C_{\varkappa\varkappa'} = C_{\varkappa'\varkappa}, \\ E_{\varkappa\varkappa'} = E^*_{\varkappa'\varkappa}, \quad F_{\varkappa\varkappa'} = F^*_{\varkappa'\varkappa}, \quad G_{\varkappa\varkappa'} = G^*_{\varkappa'\varkappa}, \end{cases}$$

wird daraus

$$(2)\quad \begin{cases} \alpha_\varkappa \Omega - \sum_{\varkappa'} (A_{\varkappa\varkappa'} \alpha_{\varkappa'} + G_{\varkappa\varkappa'} \beta_{\varkappa'} + F^*_{\varkappa\varkappa'} \gamma_{\varkappa'}) = 0, \\ \beta_\varkappa \Omega - \sum_{\varkappa'} (G^*_{\varkappa\varkappa'} \alpha_{\varkappa'} + B_{\varkappa\varkappa'} \beta_{\varkappa'} + E_{\varkappa\varkappa'} \gamma_{\varkappa'}) = 0, \\ \gamma_\varkappa \Omega - \sum_{\varkappa'} (F_{\varkappa\varkappa'} \alpha_{\varkappa'} + E^*_{\varkappa\varkappa'} \beta_{\varkappa'} + C_{\varkappa\varkappa'} \gamma_{\varkappa'}) = 0. \end{cases}$$

In (2) hat man $3s$ lineare homogene Gleichungen für die $3s$ Unbekannten $\alpha_\varkappa \beta_\varkappa \gamma_\varkappa$ vor sich. Damit diese auflösbar sind, muß die wegen (1') symmetrische Determinante $\Delta(\Omega)$ ihrer Koeffizienten:

$$(3)\quad \Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} (A_{11}-\Omega) & G_{11} & F^*_{11} & A_{12} & G_{12} & F^*_{12} & \ldots \\ G^*_{11} & (B_{11}-\Omega) & E_{11} & G^*_{12} & B^*_{12} & E^*_{12} & \ldots \\ F_{11} & E^*_{11} & (C_{11}-\Omega) & F_{12} & E^*_{12} & C_{12} & \ldots \\ A_{21} & G_{21} & F^*_{21} & (A_{22}-\Omega) & G_{22} & F^*_{22} & \ldots \\ G^*_{21} & B_{21} & E_{21} & G^*_{22} & (B_{22}-\Omega) & E_{22} & \ldots \\ F_{21} & E^*_{21} & C_{21} & F_{22} & E^*_{22} & (C_{22}-\Omega) & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}$$

verschwinden. Das gibt eine Gleichung $3s$ten Grades in Ω. Ihre Wurzeln seien

$$\Omega_1, \Omega_2, \ldots \Omega_{3s}, \quad \Delta(\Omega_j) = 0 \,(j = 1, 2, \ldots 3s).$$

Das zu der Wurzel Ω_j gehörige Lösungssystem von (2) bezeichnen wir mit

$$\alpha_{\varkappa j} \; \beta_{\varkappa j} \; \gamma_{\varkappa j} \quad (\varkappa = 1, 2, \ldots s).$$

Dieses wird eindeutig festgelegt durch die Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$(4)\quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{\varkappa j}^2 = 1, & \sum_j \beta_{\varkappa j}^2 = 1, & \sum_j \gamma_{\varkappa j}^2 = 1, \\ \sum_j \alpha_{\varkappa j}\beta_{\varkappa' j} = 0, & \sum_j \beta_{\varkappa j}\gamma_{\varkappa' j} = 0, & \sum_j \gamma_{\varkappa j}\alpha_{\varkappa' j} = 0, \\ \sum_j \alpha_{\varkappa j}\alpha_{\varkappa' j} = 0, & \sum_j \beta_{\varkappa j}\beta_{\varkappa' j} = 0, & \sum_j \gamma_{\varkappa j}\gamma_{\varkappa' j} = 0. \quad (\varkappa \neq \varkappa') \end{cases}$$

Aus den Wurzeln Ω_j der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$ und den zugehörigen Lösungen $\alpha_{\varkappa j}\ \beta_{\varkappa j}\ \gamma_{\varkappa j}$ berechnen sich nach Born für ein isotropes Aggregat von N solchen optisch aktiven Molekülen pro Volumeinheit, welche aus je s gekoppelten Partikeln bestehen, die optischen Parameter auf folgende Weise. Führt man als „Amplitude des elektrischen Moments bei der Eigenschwingung Ω_j" den Vektor $L^{(j)}$ mit den Komnenten

$$(5)\quad L_x^{(j)} = \sum_\varkappa \alpha_{\varkappa j}\frac{s_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}},\quad L_y^{(j)} = \sum_\varkappa \beta_{\varkappa j}\frac{s_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}},\quad L_z^{(j)} = \sum_\varkappa \gamma_{\varkappa j}\frac{s_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}}$$

ein, und als „Amplitude des elektrischen Drehmoments" den Vektor $M^{(j)}$ mit den Komponenten

$$(5')\quad \begin{cases} M_x^{(j)} = \sum_\varkappa (Z_\varkappa \beta_{\varkappa j} - Y_\varkappa \gamma_{\varkappa j})\frac{s_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}},\quad M_y^{(j)} = \sum_\varkappa (X_\varkappa \gamma_{\varkappa j} - Z_\varkappa \alpha_{\varkappa j})\frac{s_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}}, \\ M_z^{(j)} = \sum_\varkappa (Y_\varkappa \alpha_{\varkappa j} - X_\varkappa \beta_{\varkappa j})\frac{s_\varkappa}{\sqrt{m_\varkappa}}, \end{cases}$$

so wird bei isotroper Verteilung der Moleküle der Dispersionsparameter Φ und der Parameter der optischen Aktivität Ψ für Licht der Frequenz ω $(\omega^2 = \Omega)$ gegeben durch[1])

$$(6)\quad \Phi = \frac{N}{3}\sum_j \frac{|L^{(j)}|^2}{\Omega_j - \Omega},$$

$$(7)\quad \Psi = \frac{N}{3}\frac{\pi}{\lambda}\sum_j \frac{(L^{(j)}M^{(j)})}{\Omega_j - \Omega}.$$

Das Licht wird dann zerlegt in zwei zirkulare Wellen mit dem mittleren Quadrate des Brechungsindex[2])

$$(6')\quad \varepsilon = \frac{3 + 2\Phi}{3 - \Phi},$$

während die *Drehung ϑ der Polarisationsebene* pro Längeneinheit gegeben ist durch

$$(7')\quad \frac{\vartheta}{2\pi} = \frac{\omega}{2\pi c}\cdot\frac{1}{2}\frac{9}{(3-\Phi)^2}\Psi.$$

---

1) M. Born, l. c. § 3 Gl. (38), (41), (44).
2) M. Born, l. c. § 6 Gl. (71).

Φ und Ψ erscheinen in (6) (7) als Partialbruchentwicklungen nach den $3s$ Eigenfrequenzen Ω_j. Im Zähler von Φ stehen die Größen $|L^{(j)}|^2$ von der Dimension ε^2/m, im Zähler von Ψ erscheinen die skalaren Produkte $(L^{(j)} M^{(j)})$ von der Größenordnung und Dimension $R\varepsilon^2/m$, wo R eine Strecke von der Größenordnung der gegenseitigen Teilchenabstände ist. Die expliziten Ausdrücke für Ω_j, $|L^{(j)}|^2$, $(L^{(j)} M^{(j)})$ als Funktionen der räumlichen Konfiguration des gekoppelten Systems und der Koeffizienten $A_{nn'}$ usw. erhält man durch Lösung der Schwingungsgleichungen (2). Dazu sind die $3s$ Wurzeln Ω_j von $\Delta(\Omega) = 0$ aufzusuchen, die zugehörigen normierten und orthogonalisierten Eigenlösungen $\alpha_{nj}\ \beta_{nj}\ \gamma_{nj}$ ($n = 1, 2 \ldots s$; $j = 1, 2 \ldots 3s$) zu berechnen und aus ihnen und den Ruhelagen $X_n\ Y_n\ Z_n$ der Partikel die Vektoren $L^{(j)}$ und $M^{(j)}$ (5) (5') aufzubauen. Aber schon die Auflösung der Säkulargleichung $\Delta(\Omega) = 0$, welche bei *vier* gekoppelten Teilchen bereits vom 12. Grade ist, stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Um so begrüßenswerter ist es, daß sich zur Berechnung der optischen Parameter Φ und Ψ ein anderer von M. Born angebahnter Weg[1]) bietet. Es sind nämlich die Größen Φ und Ψ *symmetrische Funktionen der Wurzeln* Ω_j und deshalb rationale Funktionen der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, d. h. rationale Funktionen der Koppelungskoeffizienten $A_{nn'}$ usw. Φ und Ψ können deshalb durch rationale Operationen berechnet werden, ohne daß dazu die vollständige Lösung des Schwingungsproblems (2) nötig ist, wie im folgenden gezeigt wird.

§ 2. Strenge Lösung.

Die in dem Drehungsparameter Ψ vorkommenden Zähler $(L^{(j)} M^{(j)})$ hängen nur von den *relativen* Koordinaten der Partikel

$$U_{nn'} = X_{n'} - X_n = -U_{n'n}, \quad V_{nn'} = Y_{n'} - Y_n = -V_{n'n},$$
$$W_{nn'} = Z_{n'} - Z_n = -W_{n'n}$$

ab. Aus (5) (5') folgt nämlich

$$(8) \qquad |L^{(j)}|^2 = \sum_n \sum_{n'} \frac{s_n s_{n'}}{\sqrt{m_n m_{n'}}} [\alpha_{nj}\alpha_{n'j} + \beta_{nj}\beta_{n'j} + \gamma_{nj}\gamma_{n'j}],$$

$$(8') \qquad (L^{(j)} M^{(j)}) = \sum_n \sum_{n'} \frac{s_n s_{n'}}{\sqrt{m_n m_{n'}}} [U_{nn'}(\beta_{nj}\gamma_{n'j} - \gamma_{nj}\beta_{n'j}) + +].$$

1) M. Born, l. c. § 4.

Um die hierin auftretenden $(3s)^2$ Produkte $\alpha_{nj}\alpha_{n'j}$, $\alpha_{n'j}\beta_{nj}$ usw. zu berechnen, kann man sich aus den Schwingungsgleichungen (2) ebenso viele *linear unabhängige Bestimmungsgleichungen* für diese Produkte herstellen [Resultat: (11′)]. Multipliziert man nämlich in (2), wo für $\alpha_n\,\beta_n\,\gamma_n\,\Omega$ Lösungen $\alpha_{nj}\,\beta_{nj}\,\gamma_{nj}\,\Omega_j$ eingesetzt zu denken sind, die drei Gleichungen einmal mit α_{hj}, dann auch mit β_{hj} bzw. γ_{hj} und summiert über alle j, so folgen mit Benutzung der Normierung und Orthogonalität (4) die Beziehungen

$$(9)\quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{nj}\alpha_{hj}\Omega_j = A_{nh} = A_{hn} & \sum_j \beta_{nj}\gamma_{hj}\Omega_j = E_{nh} = E^*_{hn} \\ \sum_j \beta_{nj}\beta_{hj}\Omega_j = B_{nh} = B_{hn} & \sum_j \gamma_{nj}\alpha_{nj}\Omega_j = F_{nh} = F^*_{hn} \\ \sum_j \gamma_{nj}\gamma_{hj}\Omega_j = C_{nh} = C_{hn} & \sum_j \alpha_{nj}\beta_{hj}\Omega_j = G_{nh} = G^*_{hn} \end{cases}$$

Multipliziert man aber vor der Summierung nach j noch mit Ω_j, so erhält man mit Einführung der „iterierten Koeffizienten"[1])

$$\overset{(2)}{A}_{nh} = \sum_{n'} A_{nn'}A_{n'h} + G_{nn'}G^*_{n'h} + F^*_{nn'}F_{n'h}$$

$$\overset{(2)}{G}_{nh} = \sum_{n'} A_{nn'}G_{n'h} + G_{nn'}B_{n'h} + F^*_{nn'}E^*_{n'h} \quad \text{usw.}$$

die Relationen

$$(9')\quad \sum_j \alpha_{nj}\alpha_{hj}\Omega_j^2 = \overset{(2)}{A}_{nh} = \overset{(2)}{A}_{hn} \qquad \sum_j \beta_{nj}\gamma_{hj}\Omega_j^2 = \overset{(2)}{E}_{nh} = \overset{(2)}{E}{}^*_{hn} \quad \text{usw.}$$

Multipliziert man sukzessive vor der Summierung nach j mit Ω_j^n, so erhält man statt (9′) allgemein die Relationen

$$(10)\quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{nj}\alpha_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{A}_{nh} = \overset{(n)}{A}_{hn} & \sum_j \beta_{nj}\gamma_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{E}_{nh} = \overset{(n)}{E}{}^*_{hn} \\ \sum_j \beta_{nj}\beta_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{B}_{nh} = \overset{(n)}{B}_{hn} & \sum_j \gamma_{nj}\alpha_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{F}_{nh} = \overset{(n)}{F}{}^*_{hn} \\ \sum_j \gamma_{nj}\gamma_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{C}_{nh} = \overset{(n)}{C}_{hn} & \sum_j \alpha_{nj}\beta_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{G}_{nh} = \overset{(n)}{G}{}^*_{hn} \end{cases}$$

in welchen die Größen $\overset{(n)}{A}_{nh}$ gleich in (11) näher bestimmt werden.

---

1) Die Methode zur Auflösung des linearen Gleichungssystems ist nachgebildet der Fredholm-Hilbertschen Auflösung einer homogenen linearen Integralgleichung, bei der die „iterierten symmetrischen Kerne" auftreten.

Diese Relationen gelten nach (9) auch für $n = 1$, wenn man unter $\overset{(1)}{A}_{\varkappa\lambda}$ usw. die ursprünglichen Koeffizienten $A_{\varkappa\lambda}$ versteht, und nach (4) auch für $n = 0$, wenn man definiert

$$(10') \quad \begin{cases} \overset{0}{A}_{\varkappa\varkappa} = \overset{0}{B}_{\varkappa\varkappa} = \overset{0}{C}_{\varkappa\varkappa} = 1, \\ \overset{0}{A}_{\varkappa\lambda} = \overset{0}{B}_{\varkappa\lambda} = \overset{0}{C}_{\varkappa\lambda} = 0 \,(\varkappa \neq \lambda), \\ \overset{0}{E}_{\varkappa\lambda} = \overset{0}{F}_{\varkappa\lambda} = \overset{0}{G}_{\varkappa\lambda} = 0, \\ \overset{0}{E}^{*}_{\varkappa\lambda} = \overset{0}{F}^{*}_{\varkappa\lambda} = \overset{0}{G}^{*}_{\varkappa\lambda} = 0 \end{cases}$$

Das *Bildungsgesetz* dieser „*n-fach iterierten Koppelungskoeffizienten*" $\overset{(n)}{A}_{\varkappa\lambda}$ usw. wird am einfachsten so beschrieben: $\overset{(1)}{\Delta}$ sei die Determinante der sämtlichen $(3s)^2$ Koeffizienten $\overset{(1)}{A}_{\varkappa\varkappa'}$ usw., d. h. gleich der in (8) aufgeschriebenen Determinante $\Delta(\Omega)$ für $\Omega = 0$. Man bilde nun die Reihe der Produkte

$$(11) \quad \begin{cases} \overset{(2)}{\Delta} = \overset{(1)}{\Delta} \cdot \overset{(1)}{\Delta}, \\ \overset{(3)}{\Delta} = \overset{(1)}{\Delta} \cdot \overset{(2)}{\Delta}, \\ \cdots\cdots \\ \overset{(n)}{\Delta} = \overset{(1)}{\Delta} \cdot \overset{(n-1)}{\Delta} \end{cases}$$

nach den Regeln der Determinantenmultiplikation, d. h. man nehme in der $(3s)^2$ Elemente enthaltenden Determinante $\overset{(n)}{\Delta}$ als Element der $p$ten und $q$ten Kolonne die Summe der Produkte aus den Elementen der $p$ten Zeile von $\overset{(1)}{\Delta}$ und der $q$ten Kolonne von $\overset{(n-1)}{\Delta}$, und führe als Abkürzung für diese Summe denselben Buchstaben ein, welcher in $\overset{(1)}{\Delta}$ in der $p$ten Zeile und $q$ten Kolonne steht, von letzterem nur durch den überschriebenen Index (n) unterschieden. Die so definierten mit Index (n) versehenen Größen sind die in (10) auf der rechten Seite stehenden „iterierten Koeffizienten".

Die in (8) (8') auftretenden Produkte

$$a_{\varkappa j}\, a_{\varkappa' j}, \quad \beta_{\varkappa j}\gamma_{\varkappa' j} - \gamma_{\varkappa j}\,\beta_{\varkappa' j}$$

usw. genügen also nach (10) den Gleichungen

$$(11')\quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{nj}\alpha_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{A}_{nh}, \\ \sum_j \beta_{nj}\beta_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{B}_{nh}, \\ \sum_j \gamma_{nj}\gamma_{hj}\Omega_j^n = \overset{(n)}{C}_{nh}, \\ \sum_j (\beta_{nj}\gamma_{hj} - \gamma_{nj}\beta_{hj})\Omega_j^n = \overset{(n)}{E}_{nh} - \overset{(n)}{E}{}^*_{nh}, \\ \sum_j (\gamma_{nj}\alpha_{hj} - \alpha_{nj}\gamma_{hj})\Omega_j^n = \overset{(n)}{F}_{nh} - \overset{(n)}{F}{}^*_{nh}, \\ \sum_j (\alpha_{nj}\beta_{hj} - \beta_{nj}\alpha_{hj})\Omega_j^n = \overset{(n)}{G}_{nh} - \overset{(n)}{G}{}^*_{nh}. \end{cases}$$

Schreibt man jede dieser Beziehungen für $n = 0, 1, 2, \ldots 3s-1$ hin, so hat man in ihnen die im Anfange von § 2 verlangten Bestimmungsgleichungen für die in (8) (8′) vorkommenden Produkte und Produktdifferenzen der Eigenlösungen $\alpha\,\beta\,\gamma$ vor sich. Auf den rechten Seiten von (11′) stehen die als bekannt anzusehenden iterierten Koppelungskoeffizienten, links stehen lineare Verbindungen der gesuchten Produkte mit den Potenzen der Ω_j als Koeffizienten. Diese Potenzen der Ω_j sind freilich nicht bekannt; in den schließlichen Ausdrücken für Φ und Ψ treten aber nur symmetrische Verbindungen von ihnen auf, welche als bekannte Funktionen der Koppelungskoeffizienten $A_{nn'}$ usw. anzusehen sind.

Statt die in (8) (8′) auftretenden Produkte $a_{nj}\,a_{n'j}$ usw. aus (11′) einzeln zu berechnen und sie in $|L^{(J)}|^2$ und $(L^{(J)}M^{(J)})$ einzusetzen, gehen wir gleich dazu über, die letzteren Größen selbst darzustellen. Führt man ein:

$$(12)\quad \overset{(n)}{T}_{nh} = \frac{s_n s_h}{\sqrt{m_n m_h}}\left[\overset{(n)}{A}_{nh} + \overset{(n)}{B}_{nh} + \overset{(n)}{C}_{nh}\right],$$

$$(12')\quad \begin{cases} \overset{(n)}{S}_{nh} = \dfrac{s_n s_h}{\sqrt{m_n m_h}}\Big[U_{nh}\left(\overset{(n)}{E}_{nh} - \overset{(n)}{E}{}^*_{nh}\right) + V_{nh}\left(\overset{(n)}{F}_{nh} - \overset{(n)}{F}{}^*_{nh}\right) \\ \qquad\qquad + W_{nh}\left(\overset{(n)}{G}_{nh} - \overset{(n)}{G}{}^*_{nh}\right)\Big], \end{cases}$$

also

$$(12')\qquad \overset{(n)}{T}_{nh} = \overset{(n)}{T}_{hn}, \quad \overset{(n)}{S}_{nh} = \overset{(n)}{S}_{hn},$$

so folgen aus (8) (8′) mit Hilfe von (11′) die Gleichungen

$$(13)\qquad \sum_j |L^{(j)}|^2 \Omega_j^n = \sum_n \sum_{n'} {}^{(n)}\tau_{nn'} \quad \text{genannt } \tau_n\,,$$

$$(13')\qquad \sum_j (L^{(j)} M^{(j)}) \Omega_j^n = \sum_n \sum_{n'} {}^{(n)}\delta_{nn'} \quad \text{genannt } \sigma_n\,.$$

Nach (10′) ist dabei speziell

$$(13'')\qquad \sigma_0 = 0\,.$$

Schreibt man (13) bzw. (13′) für $n = 0$ bis $3s-1$ hin, so hat man, *falls alle Ω_j voneinander verschieden sind*, $3s$ lineare unabhängige Gleichungen für die $3s$ Unbekannten $|L^j|^2$ und ebenso viele für die $(L^{(j)} M^{(j)})$. An deren Auflösung wollen wir jetzt herangehen und den Fall mehrfacher Wurzeln Ω_j erst in § 3 berücksichtigen.

Die Lösung des Gleichungssystems (13) mit den rechten Seiten τ_n und (13′) mit den rechten Seiten σ_n gibt die Theorie der linearen Gleichungen sofort in der Form

$$(14)\qquad |L^{(j)}|^2 = \frac{1}{D} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & .. & 1 & \tau_0 & 1 & .. & 1 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & .. & \Omega_{j-1} & \tau_1 & \Omega_{j+1} & .. & \Omega_{3s} \\ \Omega_1^2 & \Omega_2^2 & .. & \Omega_{j-1}^2 & \tau_2 & \Omega_{j+1}^2 & .. & \Omega_{3s}^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Omega_1^{3s-1} & \Omega_2^{3s-1} & .. & \Omega_{j-1}^{3s-1} & \tau_{3s-1} & \Omega_{j+1}^{3s-1} & .. & \Omega_{3s}^{3s-1} \end{vmatrix}$$

(14′) $(L^{(j)} M^{(j)})$ = dasselbe für σ statt τ

worin

$$(15)\qquad D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & \dots & \Omega_{3s} \\ \Omega_1^2 & \Omega_2^2 & \dots & \Omega_{3s}^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Omega_1^{3s-1} & \Omega_2^{3s-1} & \dots & \Omega_{3s}^{3s-1} \end{vmatrix}$$

den bekannten Wert hat[1])

$$(16)\qquad \left\{ \begin{aligned} D(\Omega_1 \Omega_2 \dots \Omega_{3s}) = \pm (\Omega_1 - \Omega_2)(\Omega_1 - \Omega_3)(\Omega_1 - \Omega_4) \dots (\Omega_1 - \Omega_{3s}) \\ \times (\Omega_2 - \Omega_3)(\Omega_2 - \Omega_4) \dots (\Omega_2 - \Omega_{3s}) \\ \times (\Omega_3 - \Omega_4) \dots (\Omega_3 - \Omega_{3s}) \\ \vdots \\ \times (\Omega_{3s-1} - \Omega_{3s})\,. \end{aligned} \right.$$

1) E. Pascal, Die Determinanten, § 57. Teubner 1900.

D ist also gleich dem *alternierenden Differenzenprodukt* der Lösungen Ω_j, und D^2 gleich der in den Ω_j symmetrischen *Diskriminante* von $\Delta(\Omega)$. Da nach (15) D eine homogene lineare Funktion der $3s$ Größen $\Omega_j^0, \Omega_j^1, \ldots \Omega_j^{3s-1}$ ist, die Zähler in (14) (14′) ebensolche Funktionen der $3s$ Größen $\tau_0\, \tau_1 \ldots \tau_{3s-1}$ bzw. $\sigma_0\, \sigma_1 \ldots \sigma_{3s-1}$ sind, kann man schreiben

$$(17)\quad \begin{cases} |L^{(j)}|^2 = \dfrac{D(\Omega_1 \ldots \Omega_{j-1}\ \tau\ \Omega_{j+1} \ldots \Omega_{3s})}{D(\Omega_1 \ldots \Omega_{j-1}\, \Omega_j\, \Omega_{j+1} \ldots \Omega_{3s})}\ (\tau^n \text{ statt } \tau_n), \\ (L^{(j)} M^{(j)}) = \dfrac{D(\Omega_1 \ldots \Omega_{j-1}\ \sigma\ \Omega_{j+1} \ldots \Omega_{3s})}{D(\Omega_1 \ldots \Omega_{j-1}\, \Omega_j\, \Omega_{j+1} \ldots \Omega_{3s})}\ (\sigma^n \text{ statt } \sigma_n), \end{cases}$$

wenn man darin nachträglich, bei der Ausrechnung der Zähler als Polynome in τ und σ, für die Potenzen τ^n und σ^n die in (13) (13′) definierten Größen τ_n und σ_n einsetzt. Hebt man gleiche Faktoren im Zähler und Nenner weg, so bleibt übrig

$$(18)\quad \begin{cases} |L^{(j)}|^2 = \dfrac{(\tau-\Omega_1)\ldots(\tau-\Omega_{j-1})(\tau-\Omega_{j+1})\ldots(\tau-\Omega_{3s})}{(\Omega_j-\Omega_1)\ldots(\Omega_j-\Omega_{j-1})(\Omega_j-\Omega_{j+1})\ldots(\Omega_j-\Omega_{3s})} \\ \qquad = \left(\dfrac{\Delta(\Omega)}{\Omega-\Omega_j}\right)_{\Omega=\tau} : \left(\dfrac{\Delta(\Omega)}{\Omega-\Omega_j}\right)_{\Omega=\Omega_j} \\ (L^{(j)} M^{(j)}) = \text{dasselbe für } \sigma \text{ statt } \tau. \end{cases}$$

Bildet man also nach (6) und (7) die Summen über j

$$(19)\quad \begin{cases} \Phi = \dfrac{N}{3} \sum\limits_j \dfrac{|L^{(j)}|^2}{\Omega_j - \Omega} = \dfrac{N}{3} \sum\limits_j \dfrac{1}{\Omega_j - \Omega} \cdot \dfrac{\dfrac{\Delta(\tau)}{\tau-\Omega_j}}{\left(\dfrac{\Delta(\Omega)}{\Omega-\Omega_j}\right)_{\Omega=\Omega_j}}, \\ \Psi = \dfrac{N}{3} \dfrac{\pi}{l} \sum\limits_j \dfrac{(L^{(j)} M^{(j)})}{\Omega_j - \Omega} = \dfrac{N}{3} \dfrac{\pi}{l} \sum\limits_j \dfrac{1}{\Omega_j - \Omega} \cdot \dfrac{\dfrac{\Delta(\sigma)}{\sigma-\Omega_j}}{\left(\dfrac{\Delta(\Omega)}{\Omega-\Omega_j}\right)_{\Omega=\Omega_j}}, \end{cases}$$

so ergeben sich Φ und Ψ als *symmetrische* Funktionen der $3s$ Wurzeln $\Omega_1 \ldots \Omega_{3s}$, welche durch die Koeffizienten der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, also durch die Koppelungskoeffizienten $A_{nn'}$ usw. rational ausgedrückt werden können.

Dazu ist es nötig, in den Summen (19) durch Einführung des Generalnenners *ganze* symmetrische Funktionen der $\Omega_1 \ldots \Omega_{3s}$ herzustellen. Der Generalnenner der Faktoren $\frac{1}{\Omega_j - \Omega}$ ist $\Delta(\Omega)$, der Faktoren

$$\frac{1}{\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j}\right)_{\Omega=\Omega_j}} = \frac{1}{\prod_{n \neq j}(\Omega_j - \Omega_n)}$$

ist D^2 (16), d. h. gleich dem Quadrate des Differenzenproduktes aller Ω_j oder gleich der *Diskriminante* der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, welche sich in bekannter Weise aus den Koeffizienten von $\Delta(\Omega)$ berechnet. Schreibt man ferner $\Delta(\Omega)$ als Polynom in Ω

$$\Delta(\Omega) = \Omega^{3s} + d_1 \Omega^{3s-1} + d_2 \Omega^{3s-2} + \ldots + d_{3s}, \tag{21}$$

worin die Koeffizienten $d_1 \ldots d_{3s}$ Funktionen der Kopplungsgrößen $A_{nn'}, \ldots$ sind, so erhält man im Zähler und Nenner von (19) die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(\sigma)}{\sigma - \Omega_j} &= \sigma_{3s-1} + (\Omega_j + d_1)\sigma_{3s-2} + (\Omega_j^2 + \Omega_j d_1 + d_2)\sigma_{3s-3} + \ldots \\ &= \sigma_0 \Omega_j^{3s-1} + (\sigma_1 + d_1)\Omega_j^{3s-2} + (\sigma_2 + \sigma_1 d_1 + d_2)\Omega_j^{3s-3} + \ldots \end{aligned} \tag{22}$$

$$\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j}\right)_{\Omega=\Omega_j} = \Delta'(\Omega_j) = 3s\,\Omega_j^{3s-1} + (3s-1)\,\Omega_j^{3s-2} + \ldots \tag{23}$$

welche vom Grade $3s-1$ in Ω_j sind.

Durch den Generalnenner $\Delta(\Omega) \cdot D^2$ wird also der Grad $3s-1$ der Zähler von (19) um $(3s-1)\,3s$ auf $(3s)^2-1$ erhöht, d. h. es wird

$$\begin{cases} \Phi = \frac{N}{3} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \sum_j P_\sigma(\Omega_j), \\ \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \sum_j P_\sigma(\Omega_j), \end{cases} \tag{24}$$

worin P_σ und P_τ ganze Polynome vom Grade $(3s)^2-1$ in den Ω_j sind, deren Koeffizienten noch lineare Funktionen der Größen

$\sigma_0\,\sigma_1, \ldots \sigma_{3s-1}$ bzw. $\tau_0\,\tau_1, \ldots \tau_{3s-1}$ sind. Trotzdem die Wurzeln Ω_j nicht bekannt sind, lassen sich die Summen

$$\sum_j P_\sigma(\Omega_j) \quad \text{und} \quad \sum_j P_\tau(\Omega_j)$$

doch berechnen; es treten in ihnen nämlich nur die Potenzsummen $\sum_j \Omega_j^m$ multipliziert mit bekannten Faktoren, auf, und zwar die Potenzsummen

$$\sum_j \Omega_j^1, \quad \sum_j \Omega_j^2, \quad \ldots \text{ bis } \sum_j \Omega_j^{(3s)^2-1},$$

welche mit Hilfe der Newtonschen Formeln durch die Koeffizienten (19) $d_1 \ldots d_{3s}$ von $\Delta(\Omega)$ ausgedrückt werden können. Da $\sigma_0 = 0$ ist, verringert sich bei der Berechnung von Ψ die Zahl der aufzusuchenden Potenzsummen auf $(3s)^2 - 2$.

Damit ist die *strenge Lösung* des Problems der Berechnung von Φ und Ψ aus den Koppelungskoeffizienten $A_{nn'} \ldots$ $E_{nn'} \ldots$ erreicht. Natürlich ist die Ausrechnung bereits bei $s = 4$ Partikeln, wo man die Potenzsummen bis zur 143ten aufsuchen muß, nicht praktisch durchzuführen, und man ist auf angenäherte Methoden angewiesen. Denkt man sich aber die Potenzsummen durch die Koeffizienten ausgedrückt, so kann man Φ und Ψ wegen des Faktors (22) auch schreiben als lineare Funktion der $3s$ Größen $\sigma_0 = 0$, $\sigma_1 \ldots \sigma_{3s-1}$ bzw. $\tau_0\,\tau_1 \ldots \tau_{3s-1}$

$$(25)\quad \begin{cases} \Phi = \dfrac{N}{8} \cdot \dfrac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \dfrac{1}{D^2} \cdot [f_1\,\tau_{3s-1} + f_2\,\tau_{3s-2} + \cdots + f_{3s} \cdot \tau_0], \\ \Psi = \dfrac{N}{8}\,\dfrac{\pi}{\lambda} \cdot \dfrac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \dfrac{1}{D^2} \cdot [f_1\,\sigma_{3s-1} + f_2\,\sigma_{3s-2} + \cdots + f_{3s} \cdot \sigma_0], \end{cases}$$

worin die Koeffizienten $f_1 \ldots f_{3s}$ rationale Funktionen der Koeffizienten $d_1 \ldots d_{3s}$ von $\Delta(\Omega)$ (21) sind, welche sich schließlich rational durch die ursprünglichen Koppelungskoeffizienten $A_{nn'}$, $E_{nn'}$ usw. ausdrücken lassen.

§ 3. Mehrfache Eigenfrequenzen.

Fallen mehrere Wurzeln Ω_j zusammen, etwa

$$(26)\quad \Omega_{p_1} = \Omega_{p_2} = \cdots = \Omega_{p_p} \cong \Omega_p, \quad \Omega_{q_1} = \Omega_{q_2} = \cdots = \Omega_{q_q} \cong \Omega_q \text{ usw.}$$

so ändert sich an den Normierungs- und Orthogonalitätsrelationen (4) nichts, und die Rechnung führt genau wie oben

bis zu den Gleichungen (11) (11') und (13) (13'). In diesen linearen Systemen treten aber jetzt als Unbekannte die zusammengefaßten Summen

$$(27)\quad \begin{cases} |L^{(p_1)}|^2 + |L^{(p_2)}|^2 + \ldots + |L^{(p_{\varrho})}|^2, & \text{genannt } |L^{(p)}|^2 \\ |L^{(q_1)}|^2 + |L^{(q_2)}|^2 + \ldots + |L^{(q_{\varrho'})}|^2, & \text{genannt } |L^{(q)}|^2 \text{ usw.} \end{cases}$$

und entsprechende für $(L^{(p)} M^{(p)})$ auf, mit den Faktoren Ω_p^n bzw. Ω_q^n. Zur Berechnung dieser um $(p-1)+(q-1)+\ldots$ geringeren Zahl von Unbekannten hat man dann entsprechend weniger linear unabhängige Gleichungen (13) (13') zur Verfügung, auf deren rechten Seiten die Größen

$$\tau_1 \tau_2 \ldots \tau_{3s-(p-1)-(q-1)-\ldots} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_1 \sigma_2 \ldots \sigma_{3s-(p-1)-(q-1)-\ldots}$$

stehen, während die $3s-(p-1)-(q-1)\ldots$ Unbekannten links lauter *verschiedene* Faktoren Ω_j^n besitzen. Die Auflösung läuft genau wie vorher, nur spielen jetzt in den Determinanten (14) (14') (15) die $3s-(p-1)-(q-1)-\ldots$ *verschiedenen* Ω_j dieselbe Rolle, wie oben alle $3s$ verschiedenen Ω_j. Der Grad der Determinanten ist also entsprechend erniedrigt. Alle Gleichungen (14) bis (16') bleiben erhalten, wenn man in ihnen den Index $3s$ durch $3s-(p-1)-(q-1)-\ldots$ ersetzt und unter Ω_1 bis $\Omega_{3s-(p-1)-(q-1)-\ldots}$ alle *verschiedenen* Größen Ω_j, und unter $|L^p|^2$, $|L^q|^2$ usw. die genannten zusammengefaßten Summen (27) versteht. In Φ und Ψ, wo über *alle* Ω_j zu summieren ist, ziehen sich die Summenglieder wie folgt zusammen

$$\frac{|L^{(p_1)}|^2}{\Omega_{p_1}-\Omega} + \ldots + \frac{|L^{(p_{\varrho})}|^2}{\Omega_{p_{\varrho}}-\Omega} = \frac{|L^{(p_1)}|^2+\ldots+|L^{(p_{\varrho})}|^2}{\Omega_p-\Omega} = \frac{|L^{(p)}|^2}{\Omega_p-\Omega} \text{ usw.}$$

Es gelten also auch die Formeln (17) bis (24) unverändert bei beliebig vielen zusammenfallenden Eigenfrequenzen Ω_j; jedoch hat man die Summierung $\sum_j$ nur über alle voneinander *verschiedenen* Ω_j auszuführen und entsprechend nicht (21) $\Delta(\Omega)$, sondern

$$(27')\quad \delta(\Omega) = (\Omega-\Omega_1)(\Omega-\Omega_2)\ldots = \Omega^{3s-(p-1)-(q-1)+\ldots}$$

der Berechnung der Differenzenprodukte, Diskriminanten usw. in (18) bis (25) zugrunde zu legen, wodurch sich auch der Grad der zu berechnenden Potenzsummen $\sum_j \Omega_j^n$ von $(3s)^2-1$ auf $[3s-(p-1)-(q-1)]^2-1$ erniedrigt.

§ 4. **Näherung für schwache Koppelung und isotrope Bindung.**

Da die strengen Ausdrücke für Φ und Ψ zwar hingeschrieben werden können, aber praktisch in den meisten Fällen zu unübersichtlich langen Formeln führen würden, wollen wir eine *angenäherte Lösung* suchen unter folgenden Annahmen. Jedes Teilchen $\varkappa$ soll für sich an eine Gleichgewichtslage gebunden sein und um diese *isotrop* mit dem Frequenzquadrat $\omega_\varkappa^2 = A_\varkappa$ freie Schwingungen ausführen können, welche nur durch schwache Koppelungskräfte von den übrigen Partikeln gestört werden. Die Koppelung macht sich dann in dem *Dispersionsparameter* Φ (6′) nur als Korrektion des für ungekoppelte isotrope Bindungen geltenden Wertes

$$\Phi = N \sum_\varkappa \frac{e_\varkappa^2}{m_\varkappa} \frac{1}{A_\varkappa - \Omega}$$

bemerkbar, welche auf den Drehungswinkel

$$\vartheta = \frac{\omega}{2c} \frac{9}{(3-\Phi)^2} \cdot \Psi \tag{7′}$$

nur geringen Einfluß hat. Wir wollen diese Korrektion deshalb nicht weiter verfolgen. Der Faktor Ψ von (7′) ist dagegen ein Effekt 1. Ordnung in den Koppelungen. Um ihn für schwache Koppelungen zu berechnen, zerlegen wir in den Schwingungsgleichungen (2) die Koeffizienten $A_{\varkappa\varkappa}$, $B_{\varkappa\varkappa}$, $C_{\varkappa\varkappa}$ mit zwei gleichen Indizes in die zwei Summanden

$$\mathsf{A}_{\varkappa\varkappa} = A_\varkappa + \mathsf{A}_{\varkappa\varkappa}, \quad \mathsf{B}_{\varkappa\varkappa} = A_\varkappa + \mathsf{B}_{\varkappa\varkappa}, \quad \mathsf{C}_{\varkappa\varkappa} = A_\varkappa + \mathsf{C}_{\varkappa\varkappa} \tag{28}$$

von denen der erste, herrührend von der isotropen quasielastischen Bindung, groß sein soll gegen den zweiten Summanden und groß gegen die $E_{\varkappa\varkappa}$ $F_{\varkappa\varkappa}$ $G_{\varkappa\varkappa}$ und gegen alle $A_{\varkappa\lambda}$ $E_{\varkappa\lambda}$ $E^*_{\varkappa\lambda}$ mit ungleichen Indizes. Bezeichnen wir dann einheitlich alle kleinen Koeffizienten durch steile Buchstaben, also außer (28)

$$E_{\varkappa\varkappa} = \mathsf{E}_{\varkappa\varkappa}, \ \ldots \ A_{\varkappa\lambda} = \mathsf{A}_{\varkappa\lambda}, \ \ldots \ G^*_{\varkappa\lambda} = \mathsf{G}^*_{\varkappa\lambda} \quad (\varkappa \neq \lambda) \tag{28′}$$

so nehmen die Schwingungsgleichungen (2) die Form an:

$$\left\{\begin{aligned}
&\alpha_\varkappa(\Omega - A_\varkappa) - \sum_{\varkappa'}(\mathsf{A}_{\varkappa\varkappa'}\alpha_{\varkappa'} + \mathsf{G}_{\varkappa\varkappa'}\beta_{\varkappa'} + \mathsf{F}^*_{\varkappa\varkappa'}\gamma_{\varkappa'}) = 0,\\
&\beta_\varkappa(\Omega - A_\varkappa) - \sum_{\varkappa'}(\mathsf{G}^*_{\varkappa\varkappa'}\alpha_{\varkappa'} + \mathsf{B}_{\varkappa\varkappa'}\beta_{\varkappa'} + \mathsf{E}_{\varkappa\varkappa'}\gamma_{\varkappa'}) = 0,\\
&\gamma_\varkappa(\Omega - A_\varkappa) - \sum_{\varkappa'}(\mathsf{F}_{\varkappa\varkappa'}\alpha_{\varkappa'} + \mathsf{E}^*_{\varkappa\varkappa'}\beta_{\varkappa'} + \mathsf{G}_{\varkappa\varkappa'}\gamma_{\varkappa'}) = 0.
\end{aligned}\right. \tag{29}$$

Aus ihnen liest man ab, daß bei schwacher Koppelung die Wurzeln Ω_j immer zu je dreien nahe bei einer der Frequenzen $\Lambda_\varkappa$ liegen. Da Ψ die Koppelungen in 1. Ordnung enthält, können wir, unter Vernachlässigung von Größen 2. Ordnung, Ψ statt nach Partialbrüchen der $3s$ Werte Ω_j entwickeln nach Partialbrüchen der s Werte $\Lambda_\varkappa$, indem wir je 3 Wurzeln Ω_j in ein $\Lambda_\varkappa$ zusammenfallen lassen. Nach der Vorschrift § 8 für zusammenfallende Ω_j wird also, *falls alle $\Lambda_\varkappa$ verschieden* sind,

$$\Psi = \frac{N}{3}\,\frac{\pi}{\lambda}\sum_h \frac{(L^{(h)}M^{(h)})}{\Lambda_h - \Omega} \tag{30}$$

mit

$$\left\{ (L^{(h)}M^{(h)}) = \frac{1}{D(\Lambda_1 \dots \Lambda_s)} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 & \sigma_0 & 1 & \dots & 1 \\ \Lambda_1 & \Lambda_2 & \dots & \Lambda_{h-1} & \sigma_1 & \Lambda_{h+1} & \dots & \Lambda_s \\ \Lambda_1^2 & \Lambda_2^2 & \dots & \Lambda_{h-1}^2 & \sigma_2 & \Lambda_{h+1}^2 & \dots & \Lambda_s^2 \\ \vdots & & & & & & & \\ \Lambda_1^{s-1} & \Lambda_2^{s-1} & \dots & \Lambda_{h-1}^{s-1} & \sigma_{s-1} & \Lambda_{h+1}^{s-1} & \dots & \Lambda_s^{s-1} \end{vmatrix} \right. \tag{30'}$$

Die in σ eingehenden Iterationen (10) sind nach wie vor mit den schrägen Buchstaben (28) (28′) auszuführen. Unter konsequenter Vernachlässigung von Größen 2. Ordnung gegen die $\Lambda_\varkappa$ heißen die Determinanten (10), deren Elemente die iterierten Koeffizienten angeben:

$$\left\{ \begin{aligned} \overset{(1)}{\Delta} &= \begin{vmatrix} \mathsf{A}_{11} + \Lambda_1 & \mathsf{G}_{11} & \mathsf{F}^*_{11} & \mathsf{A}_{12} & \mathsf{G}_{12} & \mathsf{F}^*_{12} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} \\ \overset{(2)}{\Delta} &= \begin{vmatrix} 2\mathsf{A}_{11}\Lambda_1 + \Lambda_1^2 & 2\mathsf{G}_{11}\Lambda_1 & 2\mathsf{F}^*_{11}\Lambda_1 & \mathsf{A}_{12} \cdot \dfrac{\Lambda_1^2 - \Lambda_2^2}{\Lambda_1 - \Lambda_2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} \\ \overset{(n)}{\Delta} &= \begin{vmatrix} n\mathsf{A}_{11}\Lambda_1^{n-1} + \Lambda_1^n & n\mathsf{G}_{11}\Lambda_1^{n-1} & n\mathsf{F}^*_{11}\Lambda_1^{n-1} & \mathsf{A}_{12} \cdot \dfrac{\Lambda_1^n - \Lambda_2^n}{\Lambda_1 - \Lambda_2} \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} \end{aligned} \right. \tag{30''}$$

Aus diesem Determinantenschema entnehmen wir

$$\overset{(n)}{\mathsf{E}}_{\varkappa\varkappa'} = \overset{(1)}{\mathsf{E}}_{\varkappa\varkappa'} \cdot \frac{\Lambda_\varkappa^n - \Lambda_{\varkappa'}^n}{\Lambda_\varkappa - \Lambda_{\varkappa'}} \quad \text{usw.} \quad (\varkappa \neq \varkappa'). \tag{31}$$

Aus (12′) wird dann

$$(31') \qquad \overset{(n)}{S}_{\varkappa\varkappa'} = \overset{(1)}{S}_{\varkappa\varkappa'} \cdot \frac{\Lambda_\varkappa^n - \Lambda_{\varkappa'}^n}{\Lambda_\varkappa - \Lambda_{\varkappa'}}, \qquad \overset{(0)}{S}_{\varkappa\varkappa'} = 0$$

und aus (13')

$$(31'') \qquad \sigma_n = \sum_\varkappa \sum_{\varkappa'} \overset{(1)}{S}_{\varkappa\varkappa'} \frac{\Lambda_\varkappa^n - \Lambda_{\varkappa'}^n}{\Lambda_\varkappa - \Lambda_{\varkappa'}}, \qquad \sigma_0 = 0.$$

Mit diesem Werte gehen wir in (14') ein und erhalten

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} (L^{(\lambda)} M^{(\lambda)}) = \sum_\varkappa \sum_{\varkappa'} \overset{(1)}{S}_{\varkappa\varkappa'} \cdot \frac{1}{D(\Lambda_1 .. \Lambda_s)} \cdot \frac{1}{\Lambda_\varkappa - \Lambda_{\varkappa'}} \\ \times \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ \Lambda_1 & \Lambda_2 & .. \Lambda_{h-1} & \Lambda_\varkappa - \Lambda_{\varkappa'} & \Lambda_{h+1} & .. \Lambda_s \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Lambda_1^{s-1} & \Lambda_2^{s-1} & .. \Lambda_{h-1}^{s-1} & \Lambda_\varkappa^{s-1} - \Lambda_{\varkappa'}^{s-1} & \Lambda_{h+1}^{s-1} & \Lambda_s^{s-1} \end{vmatrix} \end{aligned} \right.$$

worin das Summenglied $\varkappa = \varkappa'$ wegen $\overset{(1)}{S}_{\varkappa\varkappa'} = 0$ auszulassen ist. Von den Determinanten verschwinden alle die, in welchen sowohl $\Lambda_\varkappa$ wie $\Lambda_{\varkappa'}$ ungleich Λ_h ist, weil dann die $h$te Kolonne die Differenz zweier anderen Kolonnen darstellt. Es bleiben also nur die Summenglieder ($\varkappa \neq h$, $\varkappa' = h$) und ($\varkappa = h$, $\varkappa' \neq h$) stehen; in beiden Fällen erweist sich die Determinante als identisch mit dem Nenner $D(\Lambda_1 \ldots \Lambda_s)$ mal $(+1)$ bzw. (-1), während auch der Faktor $1 : (\Lambda_\varkappa - \Lambda_{\varkappa'})$ den Wert $1 : (\Lambda_h - \Lambda_\varkappa)$ mal $(+1)$ bzw. (-1) erhält. Es bleibt also übrig

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} (L^{(\lambda)} M^{(\lambda)}) &= \sum_{\varkappa \neq h} \frac{1}{\Lambda_h - \Lambda_\varkappa} \overset{(1)}{S}_{h\varkappa}, \\ \Psi &= \frac{N\pi}{3\lambda} \sum_h \frac{(L^{(\lambda)} M^{(\lambda)})}{\Lambda_h - \Omega} \end{aligned} \right.$$

worin $\overset{(1)}{S}_{h\varkappa}$ die in (12') eingeführte Funktion

$$(33') \quad \left\{ \begin{aligned} \overset{(1)}{S}_{h\varkappa} = \frac{s_\varkappa s_h}{\sqrt{m_\varkappa m_h}} [U_{h\varkappa}(E_{h\varkappa} - E^*_{h\varkappa}) + V_{h\varkappa}(F_{h\varkappa} - F^*_{h\varkappa}) \\ + W_{h\varkappa}(G_{h\varkappa} - G^*_{\varkappa h})] \end{aligned} \right.$$

der relativen Lagenkoordinaten $U_{h\varkappa} = X_\varkappa - X_h, \ldots$ und der Koppelungskoeffizienten

$$E_{hx} = \mathsf{E}_{hx} = \Phi_{Y_h Z_x} \cdot \frac{1}{\sqrt{m_h m_x}} \text{ usw. ist.}$$

Mehrfache Eigenfrequenzen. (33) gilt zunächst nur, wenn alle A_x verschieden sind. Nähern sich aber etwa A_1 und A_2 bis zum Zusammenfallen, so stellt man folgende Grenzbetrachtung an. Aus (32) wird

$$(L^{(1)}\, M^{(1)}) = \frac{\overset{(1)}{S}_{12}}{A_1 - A_2} + \sum_{p=3,4..} \frac{\overset{(1)}{S}_{1p}}{A_1 - A_p} \,,$$

$$(L^{(2)}\, M^{(2)}) = \frac{\overset{(1)}{S}_{21}}{A_2 - A_1} + \sum_{p=3,4..} \frac{\overset{(1)}{S}_{2p}}{A_2 - A_p} \,,$$

$$(L^{(h)}\, M^{(h)}) = \sum_{x \neq h} \frac{\overset{(1)}{S}_{hx}}{A_h - A_x} \qquad (h = 3, 4 \ldots) \,,$$

$$\Psi = \frac{N}{3}\,\frac{\pi}{\lambda}\left\{\frac{(L^{(1)}\, M^{(1)})}{A_1 - \Omega} + \frac{(L^{(2)}\, M^{(2)})}{A_2 - \Omega} + \sum_{p=3,4..} \frac{(L^{(p)}\, M^{(p)})}{A_p - \Omega}\right\}.$$

Geht man zur Grenze $A_1 = A_2 = A_{12}$ über, so wird

$$\Psi = \frac{N}{3}\,\frac{\pi}{\lambda}\left\{\frac{(L^{(1)}\, M^{(1)}) + (L^{(2)}\, M^{(2)})}{A_{12} - \Omega} + \sum_{p=3,4..} \frac{(L^{(p)}\, M^{(p)})}{A_p - \Omega}\right\},$$

worin

$$\lim\,(L^{(1)}\, M^{(1)}) + (L^{(2)}\, M^{(2)}) = \sum_{p=3,4..} \frac{\overset{(1)}{S}_{1p} + \overset{(1)}{S}_{2p}}{A_{12} - A_p}$$

ist, da die beiden unendlich werdenden Glieder

$$\frac{\overset{(1)}{S}_{12}}{A_1 - A_2} + \frac{\overset{(1)}{S}_{21}}{A_2 - A_1}$$

sich wegen (12'') $\overset{(1)}{S}_{12} = \overset{(1)}{S}_{21}$ gegenseitig forthehen. Es bleibt also (33) auch für zusammenfallende $A_1 = A_2$ bestehen, wenn man nur bei den Summationen alle die Summenglieder einfach fortläßt, welche durch verschwindende Nenner $A_1 - A_2$ unendlich werden würden. Entsprechendes gilt für beliebig viele zusammenfallende A_x.

§ 5. Zweite Methode der Näherung.

Den Ausdruck (33), den wir durch Ausführung des Grenzüberganges aus der allgemeinen Lösung (16') abgeleitet haben, erhält man kürzer durch unmittelbare Lösung der angenäherten

Schwingungsgleichungen (29) nach einer von M. Born bei anderer Gelegenheit angewandten Näherungsmethode.[1])

Das Lösungssystem $\alpha_{\varkappa j}\, \beta_{\varkappa j}\, \gamma_{\varkappa j},\ \Omega_j$ von (29) entwickeln wir nach zunehmendem Einflusse der Koppelungen gegenüber den quasielastischen Bindungen und bezeichnen mit $\overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa j} \ldots \overset{\circ}{\Omega}_j$ das Lösungssystem, welches (29) bei fehlenden Koppelungen erfüllt, mit $\bar{\alpha}_{\varkappa j} \ldots \bar{\Omega}_j$ dessen Korrektion bei schwachen gegenseitigen Kräften usf., also

$$(34)\qquad \begin{cases} \alpha_{\varkappa j} = \overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa j} + \bar{\alpha}_{\varkappa j} + \bar{\bar{\alpha}}_{\varkappa j} + \cdots, \\ \Omega_j = \overset{\circ}{\Omega}_j + \bar{\Omega}_j + \bar{\bar{\Omega}}_j + \ldots \text{ usw.} \end{cases}$$

In (29) eingesetzt ergibt das in sukzessiver Näherung die Gleichungssysteme:

$$(35)\qquad \begin{cases} \overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa}(\overset{\circ}{\Omega} - \Lambda_{\varkappa}) = 0, \\ \overset{\circ}{\beta}_{\varkappa}(\overset{\circ}{\Omega} - \Lambda_{\varkappa}) = 0, \\ \overset{\circ}{\gamma}_{\varkappa}(\overset{\circ}{\Omega} - \Lambda_{\varkappa}) = 0. \end{cases}$$

$$(36)\qquad \begin{cases} \bar{\alpha}_{\varkappa}(\overset{\circ}{\Omega} - \Lambda_{\varkappa}) = -\overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa}\bar{\Omega} + \sum_{\varkappa'} \mathsf{A}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa'} + \mathsf{G}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\beta}_{\varkappa'} + \mathsf{F}^{*}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\gamma}_{\varkappa'}, \\ \bar{\beta}_{\varkappa}(\overset{\circ}{\Omega} - \Lambda_{\varkappa}) = -\overset{\circ}{\beta}_{\varkappa}\bar{\Omega} + \sum_{\varkappa'} \mathsf{G}^{*}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa'} + \mathsf{B}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\beta}_{\varkappa'} + \mathsf{E}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\gamma}_{\varkappa'}. \\ \bar{\gamma}_{\varkappa}(\overset{\circ}{\Omega} - \Lambda_{\varkappa}) = -\overset{\circ}{\gamma}_{\varkappa}\bar{\Omega} + \sum_{\varkappa'} \mathsf{F}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa'} + \mathsf{E}^{*}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\beta}_{\varkappa'} + \mathsf{C}_{\varkappa\varkappa'}\overset{\circ}{\gamma}_{\varkappa'}. \end{cases}$$

(35) ist lösbar, wenn $\overset{\circ}{\Omega}$ einen der Werte $\Lambda_{\varkappa}$ annimmt, etwa $\overset{\circ}{\Omega} = \Lambda_h$. Das zugehörige Lösungssystem $\overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa}\, \overset{\circ}{\beta}_{\varkappa}\, \overset{\circ}{\gamma}_{\varkappa}$ bezeichnen wir durch ein h als zweiten Index; es heißt:

$$(37)\qquad \begin{cases} \overset{\circ}{\Omega} = \Lambda_h \qquad (h = 1, 2, \ldots s), \\ \overset{\circ}{\alpha}_{hh},\ \overset{\circ}{\beta}_{hh},\ \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \neq 0, \quad \overset{\circ}{\alpha}_{\varkappa h} = \overset{\circ}{\beta}_{\varkappa h} = \overset{\circ}{\gamma}_{\varkappa h} = 0 \ (\varkappa \neq h). \end{cases}$$

Die Werte der $\overset{\circ}{\alpha}_{hh}, \ldots$ bestimmen sich erst durch Einsetzen von (37) in die zweite Näherung (36) für $\varkappa \neq h$ bzw. $\varkappa = h$:

$$(38)\qquad \begin{cases} \bar{\alpha}_{\varkappa h}(\Lambda_h - \Lambda_{\varkappa}) = \mathsf{A}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\alpha}_{hh} + \mathsf{G}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\beta}_{hh} + \mathsf{F}^{*}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\gamma}_{hh} \\ \bar{\beta}_{\varkappa h}(\Lambda_h - \Lambda_{\varkappa}) = \mathsf{G}^{*}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\alpha}_{hh} + \mathsf{B}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\beta}_{hh} + \mathsf{E}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\gamma}_{hh} \quad (\varkappa \neq h). \\ \gamma_{\varkappa h}(\Lambda_h - \Lambda_{\varkappa}) = \mathsf{F}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\alpha}_{hh} + \mathsf{E}^{*}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\beta}_{hh} + \mathsf{C}_{\varkappa h}\overset{\circ}{\gamma}_{hh} \end{cases}$$

1) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, § 10, Teubner 1915.

$$(38') \quad \begin{cases} 0 = -\overset{\circ}{\alpha}_{hh}\bar{\Omega}_h + A_{hh}\overset{\circ}{\alpha}_{hh} + G_{hh}\overset{\circ}{\beta}_{hh} + F_{hh}\overset{\circ}{\gamma}_{hh}, \\ 0 = -\overset{\circ}{\beta}_{hh}\bar{\Omega}_h + G_{hh}\overset{\circ}{\alpha}_{hh} + B_{hh}\overset{\circ}{\beta}_{hh} + E_{hh}\overset{\circ}{\gamma}_{hh}, \\ 0 = -\overset{\circ}{\gamma}_{hh}\bar{\Omega}_h + F_{hh}\overset{\circ}{\alpha}_{hh} + E_{hh}\overset{\circ}{\beta}_{hh} + C_{hh}\overset{\circ}{\gamma}_{hh}. \end{cases}$$

(38') ist nur lösbar, wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet. Das gibt eine Gleichung 3. Grades für $\bar{\Omega}_h$. Zu ihren drei Wurzeln $\bar{\Omega}_{h_1}\ \bar{\Omega}_{h_2}\ \bar{\Omega}_{h_3}$ gehören die drei orthogonalen Lösungssysteme $\overset{\circ}{\alpha}_{hh_p}\ \overset{\circ}{\beta}_{hh_p}\ \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p}$ $(p = 1, 2, 3)$, welche durch gleich anzugebende Normierungsbedingungen (39) eindeutig bestimmt werden. Setzt man sie in die rechten Seiten von (38) ein, so stellt (38) eine Formel zur Berechnung der drei zugehörigen Wertsysteme $\bar{\alpha}_{nh_p}\ \bar{\beta}_{nh_p}\ \bar{\gamma}_{nh_p}$ dar. Das System der Eigenwerte Ω und Lösungen $\alpha_n\ \beta_n\ \gamma_n$ wird also durch folgendes Schema dargestellt:

Ω	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_1}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_2}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_3}$	$A_2 + \bar{\Omega}_{2_1}$	$A_2 + \bar{\Omega}_{2_2}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{2_3}$	...
α_1	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_1} + \bar{\alpha}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_2} + \bar{\alpha}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_3} + \bar{\alpha}_{11_3}$	$\bar{\alpha}_{12_1}$	$\bar{\alpha}_{12_2}$	$\bar{\alpha}_{12_3}$	...
β_1	$\overset{\circ}{\beta}_{11_1} + \bar{\beta}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\beta}_{11_2} + \bar{\beta}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\beta}_{11_3} + \bar{\beta}_{11_3}$	$\bar{\beta}_{12_1}$	$\bar{\beta}_{12_2}$	$\bar{\beta}_{12_3}$	...
γ_1	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_1} + \bar{\gamma}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_2} + \bar{\gamma}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_3} + \bar{\gamma}_{11_3}$	$\bar{\gamma}_{12_1}$	$\bar{\gamma}_{12_2}$	$\bar{\gamma}_{12_3}$	...
α_2	$\bar{\alpha}_{21_1}$	$\bar{\alpha}_{21_2}$	$\bar{\alpha}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_1} + \bar{\alpha}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_2} + \bar{\alpha}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_3} + \bar{\alpha}_{22_3}$	...
β_2	$\bar{\beta}_{21_1}$	$\bar{\beta}_{21_2}$	$\bar{\beta}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_1} + \bar{\beta}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_2} + \bar{\beta}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_3} + \bar{\beta}_{22_3}$	...
γ_2	$\bar{\gamma}_{21_1}$	$\bar{\gamma}_{21_2}$	$\bar{\gamma}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_1} + \bar{\gamma}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_2} + \bar{\gamma}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_3} + \bar{\gamma}_{22_3}$	...
α_3	$\bar{\alpha}_{31_1}$	$\bar{\alpha}_{31_2}$	$\bar{\alpha}_{31_3}$	$\bar{\alpha}_{32_1}$	$\bar{\alpha}_{32_2}$	$\bar{\alpha}_{32_3}$	...
β_3	$\bar{\beta}_{31_1}$	$\bar{\beta}_{31_2}$	$\bar{\beta}_{31_3}$	$\bar{\beta}_{32_1}$	$\bar{\beta}_{32_2}$	$\bar{\beta}_{32_3}$	...
γ_3	$\bar{\gamma}_{31_1}$	$\bar{\gamma}_{31_2}$	$\bar{\gamma}_{31_3}$	$\bar{\gamma}_{32_1}$	$\bar{\gamma}_{32_2}$	$\bar{\gamma}_{32_3}$	...
.	.	.	.	.	.	.	...
.	.	.	.	.	.	.	...
.	.	.	.	.	.	.	...

Die Orthogonalität und Normierung der Lösungen wird gegeben durch (4). Wegen der Entwicklung (24) erhält man daraus sukzessive die Bedingungen, summiert über $p = 1, 2, 3$:

$$(39)\quad \begin{cases} \sum_p (\overset{\circ}{\alpha}_{hh_p})^2 = 1, \quad \sum_p (\overset{\circ}{\beta}_{hh_p})^2 = 1, \quad \sum_p (\overset{\circ}{\gamma}_{hh_p})^2 = 1, \\ \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} = 0. \end{cases}$$

$$(39')\quad \begin{cases} \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \bar{\alpha}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \bar{\beta}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \bar{\gamma}_{hh_p} = 0, \\ \sum_p (\overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \bar{\beta}_{uh_p} + \bar{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\beta}_{uh_p}) = 0, \quad \ldots \\ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \end{cases}$$

Nach (8′) hat man also

$$(L^{(j)} M^{(j)}) = \sum_u \sum_{u'} \frac{\varepsilon_u \varepsilon_{u'}}{\sqrt{m_u m_{u'}}} \cdot \begin{vmatrix} U_{uu'} & V_{uu'} & W_{uu'} \\ \overset{\circ}{\alpha}_{uj} + \bar{\alpha}_{uj} & \overset{\circ}{\beta}_{uj} + \beta_{uj} & \overset{\circ}{\gamma}_{uj} + \gamma_{uj} \\ \overset{\circ}{\alpha}_{u'j} + \bar{\alpha}_{u'j} & \overset{\circ}{\beta}_{uj} + \bar{\beta}_{uj} & \overset{\circ}{\gamma}_{uj} + \bar{\gamma}_{uj} \end{vmatrix}$$

was bei konsequenter Vernachlässigung von Quadraten überstrichener Größen übergeht in

$$(40)\quad (L^{(hp)} M^{(hp')}) = \sum_u \frac{\varepsilon_h \varepsilon_u}{\sqrt{m_h m_u}} \cdot \begin{vmatrix} U_{hu} & V_{hu} & W_{hu} \\ \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} & \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} & \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \\ \bar{\alpha}_{uh_p} & \bar{\beta}_{uh_p} & \bar{\gamma}_{uh_p} \end{vmatrix}$$

Summiert über $p = 1, 2, 3$ wird

$$(40')\quad \sum_p (L^{(hp)} M^{(hp')}) = \sum_{u \neq h} \frac{1}{A_h - A_u} \overset{(1)}{S}_{hu},$$

wenn wir unter $\overset{(1)}{S}_{hu}$ die Größe

$$\overset{(1)}{S}_{hu} = \frac{\varepsilon_h \varepsilon_u}{\sqrt{m_h m_u}} (A_h - A_u) \left[U_{hu} \sum_p \left(\overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \bar{\gamma}_{uh_p} - \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \bar{\beta}_{uh_p} \right) + + \right]$$

verstehen. Durch Wegschaffung der überstrichenen Größen mit Hilfe von (38) wird daraus

$$\begin{aligned} \overset{(1)}{S}_{hu} = \frac{\varepsilon_h \varepsilon_u}{\sqrt{m_h m_u}} \Big[& U_{hu} \Big(F_{uh} \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} - G_{uh} \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \\ & - B_{uh} \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} + C_{uh} \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} + E''_{uh} \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p}{}^2 \\ & - E_{uh} \sum_p \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p}{}^2 \Big) + V_{hu}(\ldots) + W_{hu}(\ldots) \Big] . \end{aligned}$$

Wegen der Orthogonalität und Normierung (39′) und wegen (28′) reduziert sich dies auf

$$(41)\quad \begin{cases} \overset{(1)}{S}_{\lambda\varkappa} = \dfrac{s_\lambda s_\varkappa}{\sqrt{m_\lambda m_\varkappa}} [U_{\varkappa\lambda}(E_{\varkappa\lambda} - E^*_{\varkappa\lambda}) + V_{\varkappa\lambda}(F_{\varkappa\lambda} - F^*_{\varkappa\lambda}) \\ \qquad\qquad + W_{\varkappa\lambda}(G_{\varkappa\lambda} - G^*_{\varkappa\lambda})] , \end{cases}$$

so daß die hier eingeführte Größe $\overset{(1)}{S}_{\lambda\lambda}$ mit (12′) übereinstimmt. Da immer drei Wurzeln Ω_i mit einem A_λ nahe zusammenfallen, hat in (7) Ψ jedes Glied der Summe (40′) den gleichen Nenner $A_\lambda - \Omega$. Führen wir also für die Summe (40′) die Abkürzung $(L^{(\lambda)}\, M^{(\lambda)})$ ein, so wird

$$(42)\quad \begin{cases} (L^{(\lambda)}\, M^{(\lambda)}) = \sum\limits_{\varkappa \neq \lambda} \dfrac{1}{A_\lambda - A_\varkappa} \overset{(1)}{S}_{\lambda\varkappa} , \\ \Psi = \dfrac{N\pi}{8l} \sum\limits_{\lambda}^{1,2,\ldots,9} \dfrac{(L^{(\lambda)}\, M^{(\lambda)})}{A_\lambda - \Omega} \end{cases}$$

übereinstimmend mit (33).

Da die $\bar\alpha_{\varkappa\lambda}\bar\beta_{\varkappa\lambda}\bar\gamma_{\varkappa\lambda}$ als klein gegen die $\overset{\circ}{\alpha}_{\lambda\lambda}\overset{\circ}{\beta}_{\lambda\lambda}\overset{\circ}{\gamma}_{\lambda\lambda}$ behandelt wurden, müssen in (38) die Differenzen $A_\lambda - A_\varkappa$ groß gegen die Koppelungskoeffizienten sein. Deshalb ist bei zusammenfallenden A_λ das System der Näherungsgleichungen (35) (36) neu zu behandeln. Das Resultat ist aber genau wie in § 4 wieder die Gl. (42), in welcher nur alle Summenglieder einfach auszulassen sind, die durch verschwindenden Nenner $A_\varkappa - A_{\varkappa'}$ unendlich werden würden.

II. Teil.

§ 6. Zentralkräfte; das asymmetrische Tetraeder.

1. Zentralkoppelung und beliebige Bindung.

Die bisherigen Formeln für den Drehungsparameter Ψ sollen in dem besonders einfachen Falle der *Zentralkräfte* diskutiert werden. Dann zerfällt das gesamte Potential Φ in eine Summe von Einzelenergien $\Phi_{(\varkappa)}$ und Paarenergien $\Phi_{(\varkappa\varkappa')}$

$$\Phi = \sum_{\varkappa} \Phi_{(\varkappa)} + \sum_{\varkappa} \sum_{\varkappa'} \Phi_{(\varkappa\varkappa')} ,$$

wobei der Summand $\Phi_{(\varkappa)}$ nur von der Lage des Teilchens $\varkappa$, der Summand $\Phi_{(\varkappa\varkappa')}$ nur von dem Abstande $R_{\varkappa\varkappa'}$ des $\varkappa$ten Teilchens vom $\varkappa'$ten abhängt. Nehmen wir als Argument von $\Phi_{(\varkappa\varkappa')}$ nicht den Abstand $R_{\varkappa\varkappa'}$, sondern $\frac{1}{2} R^2_{\varkappa\varkappa'}$ und

bezeichnen partielle Ableitungen nach diesem Argument durch Striche ', so wird

$$\Phi_{X_\varkappa X_{\varkappa'}} = \Phi'_{(\varkappa\varkappa')} U_{\varkappa'\varkappa} V_{\varkappa\varkappa'} \quad (\varkappa \neq \varkappa').$$

Man hat daher für $\varkappa \neq \varkappa'$ nach (1) § 1

$$\sqrt{m_\varkappa m_{\varkappa'}}\left(\overset{(1)}{G}_{\varkappa\varkappa'} - \overset{(1)}{G}^*_{\varkappa\varkappa'}\right) = \Phi_{X_\varkappa Y_{\varkappa'}} - \Phi_{Y_\varkappa X_{\varkappa'}}$$
$$= \Phi'_{(\varkappa\varkappa')}(X_{\varkappa'\varkappa} Y_{\varkappa\varkappa'} - Y_{\varkappa'\varkappa} X_{\varkappa\varkappa'}) = 0.$$

(43) $$\overset{(1)}{G}_{\varkappa\varkappa'} - \overset{(1)}{G}^*_{\varkappa\varkappa'} = 0, \quad \overset{(1)}{E}_{\varkappa\varkappa'} - \overset{(1)}{E}^*_{\varkappa'\varkappa} = 0, \quad \overset{(1)}{F}_{\varkappa\varkappa'} - \overset{(1)}{F}^*_{\varkappa\varkappa'} = 0,$$

also

$$\overset{(1)}{S}_{\varkappa\varkappa'} = 0, \quad \sigma_1 = 0 \quad \text{neben} \quad \sigma_0 = 0.$$

a) *Schwache Zentralkräfte.* — Die *angenäherte* Lösung (33) ist eine lineare Funktion aller $\overset{(1)}{S}_{\varkappa\varkappa'}$; es findet sich also *in erster Näherung*

(43′) $\Psi = 0$ *bei schwachen Zentralkräften.*

b) *Starke Zentralkräfte.* — Die *strenge* Lösung (26) enthält außer σ_1 noch $\sigma_2 \ldots \sigma_{3s-1}$, welche Größen im allgemeinen auch bei Zentralkräften nicht verschwinden. Es zeigt sich aber, daß, je symmetrischer das Partikelsystem gebaut ist, d. h. je weniger ein Schraubungssinn in ihm ausgeprägt ist, um so höher iterierte Koppelungskoeffizienten $\overset{(n)}{A}_{\varkappa\varkappa'}$ $\overset{(n)}{E}_{\varkappa\varkappa'}$ usw. die zugehörigen Größen σ_n (13′) noch verschwinden lassen. Es wird z. B. außer σ_0 und σ_1 auch $\sigma_2 = 0$, wenn die einzelnen Partikel, abgesehen von der gegenseitigen Koppelung durch Zentralkräfte, für sich *isotrop* an Gleichgewichtslagen gebunden sind, wenn also die Einzelenergien $\Phi_{(\varkappa)}$ invariant gegen orthogonale Koordinatentransformationen sind.

2. Zentralkoppelung und isotrope Bindung.

Beschränkt man sich auf *Zentralkraftkoppelungen* und *isotrope quasielastische Bindungen* der Partikel an Gleichgewichtslagen, so liegt es nahe, als einfachstes Modell eines optisch aktiven Moleküls vier Elektronen zu nehmen, die in den Ecken eines *regulären* Tetraeders Ruhelagen besitzen und, abgesehen von der zentralen gegenseitigen Koppelung, durch isotrope Kräfte an diese Ruhelagen gebunden sind; die Elektronen sollen sich jedoch dadurch unterscheiden, daß jedes

eine andere Bindungsfrequenz $\omega_\varkappa$ hat, deren Quadrat wir mit $\Lambda_\varkappa$ ($\varkappa = 1, 2, 3, 4$) bezeichnen wollen. Die schraubenförmige Asymmetrie des Modells liegt also einzig in der Verschiedenheit der $\Lambda_\varkappa$; der Drehungssinn muß sich bei jeder Vertauschung zweier Eigenfrequenzen $\Lambda_\varkappa$ und $\Lambda_{\varkappa'}$ umkehren, weil dadurch das Modell in sein enantiomorphes Spiegelbild übergeht. Es muß daher der Drehungsparameter Ψ das alternierende Differenzenprodukt der $\Lambda_\varkappa$ zum Faktor haben[1]):

$$(44)\quad \begin{cases} \Psi = C \cdot (\Lambda_1 - \Lambda_2)(\Lambda_1 - \Lambda_3)(\Lambda_1 - \Lambda_4) \\ \qquad\qquad (\Lambda_2 - \Lambda_3)(\Lambda_2 - \Lambda_4)(\Lambda_3 - \Lambda_4), \end{cases}$$

worin der Proportionalitätsfaktor C selbst noch eine Funktion der Koppelungsstärke, der Ausmessungen des Tetraeders und der auffallenden Lichtfrequenz $\omega^2 = \Omega$ ist. Für das gespiegelte Modell muß C seinen Wert unverändert beibehalten. Wir wollen nun zeigen, daß hier von den in (25) vorkommenden Größen $\sigma_0 \sigma_1 \ldots \sigma_{11}$ alle bis σ_7 einschließlich verschwinden, so daß nur die Glieder

$$f_1 \sigma_{11} + f_2 \sigma_{10} + f_3 \sigma_9 + f_4 \sigma_8$$

in (25) stehen bleiben.

$\Delta(\Omega)$ hat nämlich in unserem Falle das Aussehen von (1) Δ in (30″), nur jedes Diagonalelement um Ω vermindert, aber ohne die dort eingeführte Voraussetzung, daß $\Lambda_1 \Lambda_2 \ldots$ groß gegen die $A_{\varkappa\varkappa'} E_{\varkappa\varkappa'} \ldots$ sein sollten. Da die Verschiedenheit der Λ_1 bis Λ_4 die einzige Unsymmetrie des Modells ist, können bei der Ausrechnung der Determinante Δ als Polynom in Ω die Koeffizienten $d_1 \ldots d_{12}$ von (21) nur *symmetrische* Funktionen der vier Eigenfrequenzen $\Lambda_\varkappa$ sein, welche bei Vertauschung zweier $\Lambda_\varkappa$ ihren Wert behalten. Dasselbe gilt also auch von den Koeffizienten f_1 bis f_{12} von (25), die sich nur aus den $d_1 \ldots d_{12}$ aufbauen. Da aber Ψ eine alternierende

1) Für ein geometrisch reguläres Tetraeder, dessen Asymmetrie einzig in der Verschiedenheit der vier *Massen* m_1 m_2 m_3 m_4 in den vier Tetraederecken liegt, hat Ph. A. Guye 1890 die viel diskutierte entsprechende Formel

$$\Psi = C (m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)$$

aufgestellt, welche aber durch die Erfahrung nicht gut bestätigt werden konnte. Literatur dazu bei Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 1898. 2. Aufl. Nr. 86

Funktion der A_n ist, kann der alternierende Faktor (44) nur durch die σ in Ψ hineingebracht werden, und es muß jedes σ_6 entweder verschwinden oder diesen Faktor besitzen, welcher vom 6. Grade in den A_n ist. Nach (30″), wo in den iterierten $\overset{(n)}{A}$ immer nur die mit der höchsten Potenz der A behafteten Glieder hingeschrieben sind, ergeben sich die

$$\overset{(n)}{E}_{nn'} \quad \overset{(n)}{F}_{nn'} \quad \overset{(n)}{G}_{nn'}$$

vom Grade $n-1$ in den A. Es kann also frühestens $\overset{(7)}{S}_{nn'}$ vom 6. Grade und σ_7 eine alternierende Funktion der $A_1 \ldots A_6$ sein. Aber auch σ_7 muß noch verschwinden, weil nach (31)

$$\overset{(7)}{E}_{nn'} - \overset{(7)}{E}^{*}_{nn'} = \frac{A_n' - A_{n''}}{A_n - A_{n'}} (E_{nn'} - E^{*}_{nn'}) + \begin{matrix}\text{(Glieder niedrigen}\\ \text{Grades in den } A_n)\end{matrix}$$

ist, und darin bei Zentralkräften das erste Glied wegen (43) verschwindet. Es kann also erst σ_8 wirklich den alternierenden Faktor vom 6. Grade haben. Daraus folgt, daß bei einem Tetraeder, dessen Asymmetrie nur in der Verschiedenheit der vier Bindungsfrequenzen A liegt, eine Annäherungsmethode, die nicht mindestens bis zu den Größen 7. Ordnung des Verhältnisses „Koppelungszentralkräfte zu isotropen Bindungskräften" vordringt, stets $\Psi = 0$ ergeben muß. Für das Zustandekommen der Drehung bei diesem Modell ist es vielmehr wesentlich, daß mindestens neun verschiedene Wurzeln Ω_i vorhanden sind, damit die Determinanten (14′), welchen nach § 3 so viele Reihen zu geben sind, als *verschiedene* Ω_i vorhanden sind, nicht durch Nullwerden aller vorkommenden Elemente σ verschwinden. Eine Näherungsmethode, welche sich also darauf gründet (wie es in §§ 4 und 5 geschah), daß immer je drei Wurzeln Ω_i nahe zusammenfallen und durch *eine* Wurzel ersetzt werden können, kann also nicht zum Ziel führen, und es bleibt zur Behandlung dieses Tetraedermodells nichts anderes übrig, als allenfalls von den zwölf Wurzeln nur neun als verschieden anzusehen und auf das dadurch ein wenig vereinfachte Modell die strenge Methode des § 3 anzuwenden, in welcher dann nach (27′) nur noch die Potenzsummen bis zur $(9)^2 - 1 = 80$sten statt der $(12)^2 - 1 = 143$sten auftreten. Bei diesem scheinbar besonders einfachen Modelle bietet also die Berechnung des Proportionalitäts-

faktors C in dem alternierenden Ausdrucke (44) gerade die größten Schwierigkeiten.

Ähnlich kompliziert liegt der Fall, wenn dem Elektronensystem dadurch ein Schraubensinn beigelegt wird, daß man ein geometrisch schiefes Tetraeder als Ruhelagen für die vier Elektronen annimmt.

§ 7. Drehkoppelung bei anisotroper Bindung.

Zur Orientierung über die Größe und Zusammensetzung von Ψ ist es deshalb geraten, ein einfaches Modell zu behandeln, welches sich ohne Umstand vollständig durchrechnen läßt. Besonders geeignet ist dazu ein aus nur zwei Partikeln bestehendes System, in welchem die beiden optisch wirksamen Teilchen zur Erzielung eines Schraubensinns *anisotrop* an Gleichgewichtslagen gebunden und durch *nichtzentrale* Kräfte gekoppelt sein sollen; der Ansatz zu diesem Modell stammt aus einer brieflichen Mitteilung von Hrn. C. W. Oseen an Hrn. M. Born: Zwei Elektronen I und II sind im Abstand R voneinander für sich quasielastisch anisotrop gebunden, und zwar hat I als Hauptrichtungen der Anisotropie die zur x-Richtung genommene Verbindungslinie R mit dem Frequenzquadrate $\omega^2 = A_1$ und die auf R senkrecht stehenden Richtungen y mit A_2 und z mit A_3. II soll in der Richtung R ebenfalls mit A_1, dagegen nach y mit A_3 und z mit A_2 schwingen. Die hinzutretende *gegenseitige Koppelung* soll bewirken, daß eine

x-Verschiebung von I auf II gar nicht wirkt,
x- „ „ II „ I „ „ „ „,
y- „ „ I „ II in der z-Richtung,
y- „ „ II „ I „ „ z- „ „,
z- „ „ I „ II „ „ y- „ „,
z- „ „ II „ I „ „ y- „ „,

eine Kraft ausübt, welche bei gleich großen Verschiebungen stets den gleichen Betrag hat. Dieses System führt Eigenschwingungen mit der Frequenz $\omega_j^2 = \Omega_j$ aus, welche bestimmt sind durch die an Stelle von § 1 (2) auftretenden Gleichungen

$$\alpha_1(A_1 - \Omega) = 0, \qquad \alpha_2(A_1 - \Omega) = 0,$$
$$\beta_1(A_2 - \Omega) + K\gamma_2 = 0, \qquad \beta_2(A_2 - \Omega) + K\gamma_2 = 0,$$
$$\gamma_1(A_3 - \Omega) + K\beta_2 = 0, \qquad \gamma_2(A_3 - \Omega) + K\beta_2 = 0,$$

worin K von der gegenseitigen Koppelung herrührt.

Die Determinante

$$\Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} \Lambda_1-\Omega & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \Lambda_2-\Omega & \cdot & \cdot & \cdot & K \\ \cdot & \cdot & \Lambda_3-\Omega & \cdot & K & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \Lambda_1-\Omega & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & K & \cdot & \Lambda_3-\Omega & \cdot \\ \cdot & K & \cdot & \cdot & \cdot & \Lambda_2-\Omega \end{vmatrix}$$

verschwindet für

$$(45)\quad \begin{cases} \Omega_1 = \Lambda_1, & \Omega_2 = \Lambda_2 + K, & \Omega_4 = \Lambda_3 + K, \\ & \Omega_3 = \Lambda_2 - K, & \Omega_5 = \Lambda_3 - K, \end{cases}$$

von denen Ω_1 als Doppelwurzel auftritt. Die fünf verschiedenen Wurzeln Ω_1 bis Ω_5 genügen also der um einen Grad erniedrigten Gleichung (27′)

$$\begin{aligned} \delta(\Omega) &= (\Omega-\Omega_1)(\Omega-\Omega_2)(\Omega-\Omega_3)(\Omega-\Omega_4)(\Omega-\Omega_5) = 0, \\ &= \Omega^5 + d_1\Omega^4 + d_2\Omega^3 + \ldots + d_5 = 0, \end{aligned}$$

worin die Koeffizienten d_ν sich als die elementaren symmetrischen Funktionen von Ω_1 bis Ω_5 berechnen zu

$$\begin{cases} -d_1 = \Lambda_1 + 2\Lambda_2 + 2\Lambda_3, \\ d_2 = \Lambda_1(2\Lambda_2 + 2\Lambda_3) + \Lambda_2^2 + \Lambda_3^2 + 4\Lambda_2\Lambda_3 - 2K^2 \text{ usw.} \end{cases}$$

Aus der Determinante Δ folgt durch Iteration gemäß der Vorschrift § 2 (11)

$$\begin{aligned} &\overset{(1)}{E}_{12} - \overset{(1)}{E}{}^*_{12} = 0, \qquad \text{alle } \overset{(n)}{F}_{12} \text{ und } \overset{(n)}{G}_{12} = 0 \\ &\overset{(2)}{E}_{12} - \overset{(2)}{E}{}^*_{12} = 2K(\Lambda_2 - \Lambda_3), \\ &\overset{(3)}{E}_{12} - \overset{(3)}{E}{}^*_{12} = 3K(\Lambda_2^2 - \Lambda_3^2), \\ &\overset{(4)}{E}_{12} - \overset{(4)}{E}{}^*_{12} = 4K(\Lambda_2^3 - \Lambda_3^3) + K^2(\Lambda_2 - \Lambda_3) \end{aligned}$$

Also wird, da $U_{12} = R$, nach (12′) (13′)

$$(46)\quad \begin{cases} \sigma_1 = 0, \\ \sigma_2 = \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R\, 2K(\Lambda_2 - \Lambda_3), \\ \sigma_3 = \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R\, 3K(\Lambda_2 - \Lambda_3)(\Lambda_2 + \Lambda_3), \\ \sigma_4 = \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R\, 4K(\Lambda_2 - \Lambda_3)(\Lambda_2^2 + \Lambda_2\Lambda_3 + \Lambda_3^2 + K^2). \end{cases}$$

Diese Werte sind in den nach (19) zu bildenden Ausdruck für Ψ einzusetzen:

$$\Psi = \frac{N}{8}\frac{\pi}{\lambda}\sum_j^{1,\dots,5}\frac{1}{\Omega_j-\Omega}\frac{\frac{\delta(\sigma)}{\sigma-\Omega_j}}{\prod_{\alpha\neq j}(\Omega_j-\Omega_\alpha)},$$

$$= \frac{N}{8}\frac{\pi}{\lambda}\sum_j\frac{1}{\Omega_j-\Omega}\frac{\sigma_4+\sigma_3(\Omega_j+d_1)+\sigma_2(\Omega_j^2+\Omega_j d_1+d_2)+\dots}{(\Omega_j-\Omega_1)\dots(\Omega_j-\Omega_5)}$$

Mit Hilfe von (45) (46) wird daraus nach kurzer Rechnung

$$\Psi = \frac{N}{8}\frac{\pi}{\lambda}\frac{a_1 a_2}{\sqrt{m_1 m_2}}R$$

$$\cdot\left\{\frac{c_1}{A_1-\Omega}+\frac{c_2}{A_2+K-\Omega}+\frac{c_3}{A_3-K-\Omega}+\frac{c_4}{A_4+K-\Omega}+\frac{c_5}{A_5-K-\Omega}\right\}$$

mit $c_1=0$, $c_2=\frac{1}{2}$, $c_3=-\frac{1}{2}$, $c_4=-\frac{1}{2}$, $c_5=\frac{1}{2}$, also

$$(47)\quad\left\{\begin{aligned}\Psi = \frac{N}{8}\frac{\pi}{\lambda}\frac{a_1 a_2}{\sqrt{m_1 m_2}}R\cdot\frac{1}{2}\Big\{&\frac{1}{A_2+K-\Omega}-\frac{1}{A_3-K-\Omega}-\frac{1}{A_4+K-\Omega}\\&+\frac{1}{A_5-K-\Omega}\Big\},\end{aligned}\right.$$

Für den Verlauf von Ψ als Funktion von Ω erhält man daher folgendes Bild. Ordnet man die fünf Größen

$$A_2\pm K,\quad A_3\pm K,\quad \frac{A_3+A_4}{2}$$

der Größe nach und nennt sie $A_a<A_b<A_c<A_d<A_e$, so erhält

$$\frac{A_3+A_4}{2}$$

immer die Benennung A_c, da

$$\frac{A_3+A_4}{2}$$

immer zwischen A_2+K und A_3-K und auch zwischen A_2-K und A_3+K liegt. Dann beginnt Ψ in $\Omega=0$ wegen des Faktors π/λ mit dem Werte $\Psi=0$, steigt bis $\Omega=A_a$

nach $+\infty$, springt dort nach $-\infty$ und geht über endliche negative Werte bei Λ_b nochmals nach $-\infty$, springt dort auf $+\infty$, geht bei Λ_c stetig durch 0 hindurch, um bei Λ_d wieder $-\infty$ zu erreichen. Dort springt Ψ wieder nach $+\infty$, geht über positive unendliche Werte bei Λ_e nochmals ins $+\infty$, springt dort nach $-\infty$ und nähert sich im weiteren Verlaufe von der negativen Seite asymptotisch dem Werte $\Psi = 0$. Bei dem enantiomorphen Molekül gilt derselbe Verlauf, nur ist positive mit negativer Drehung vertauscht. Für kleine Frequenzen ω und schwache Koppelung K erhält man die Entwickelung

$$(47') \quad \Psi = \frac{N}{3}\frac{e^3}{m} R K \frac{\pi}{\lambda}\left\{\left(\frac{1}{\Lambda_a^3} - \frac{1}{\Lambda_c^3}\right) + 2\omega^2\left(\frac{1}{\Lambda_a^5} - \frac{1}{\Lambda_c^5}\right) + \ldots\right\}$$

aus welcher man noch den alternierenden Faktor $\Lambda_a - \Lambda_c$ absondern kann.

§ 8. Zentralkoppelung und anisotrope Bindung.

1. Beliebige vier Eigenfrequenzen.

Um an einem Beispiele zu zeigen, daß auch Koppelung durch sehr schwache, nur in 1. Näherung zu berücksichtigende Zentralkräfte genügt, um ein optisch aktives Molekül zustande zu bringen, wollen wir folgendes System u tersuchen. Zwei Elektronen I und II liegen in der Entfernung R anisotrop an Gleichgewichtslagen gebunden. Die Verbindungslinie R werde zur x-Achse gemacht. I habe als Hauptachsen der Anisotropie die x-, y- und z-Achse mit den drei Hauptfrequenzquadraten Λ_{I_x}, Λ_{I_y} und Λ_{I_z}. Die Hauptachsen der Anisotropie von II seien die x-Achse und eine η- und ζ-Achse, welche gegen die y- und z-Achse um den Winkel χ gedreht sind, mit den zugehörigen Hauptwerten Λ_{II_x} Λ_{II_η} Λ_{II_ζ}. Die Koppelung werde vermittelt durch ein nur von der Entfernung abhängiges Potential $\Phi(R^2/2)$. Die beiden Partikel für sich, bei fehlender Koppelung, erfüllen die Gleichungen:

$$(\Lambda_{I_x} - \Omega)x_1 = 0, \quad (\Lambda_{II_x} - \Omega)\xi_2 = 0 \quad \xi = x,$$

$$(\Lambda_{I_y} - \Omega)y_1 = 0, \quad (\Lambda_{II_\eta} - \Omega)\eta_2 = 0 \quad \eta = y\cos\chi + z\sin\chi,$$

$$(\Lambda_{I_z} - \Omega)z_1 = 0, \quad (\Lambda_{II_\zeta} - \Omega)\zeta_2 = 0 \quad \zeta = -y\sin\chi + z\cos\chi.$$

Die Ableitungen des Koppelungspotentials $\Phi\ (R^2/2)$ sind

$\Phi_{X_1} = \Phi' \cdot (X_1 - X_2) = -\Phi_{X_2}$, $\Phi_{Y_1} = 0 = \Phi_{Y_2}$, $\Phi_{Z_1} = 0 = \Phi_{Z_2}$,

$\Phi_{X_1 X_1} = \Phi' + R^2 \Phi'' = \Phi_{X_2 X_2} = -\Phi_{X_1 X_2}$,

$\Phi_{Y_1 Y_1} = \Phi' = \Phi_{Y_2 Y_2} = \Phi_{Z_1 Z_1} = \Phi_{Z_2 Z_2} = -\Phi_{Y_1 Y_2} = -\Phi_{Z_1 Z_2}$,

während alle übrigen zweiten Differentiationen nach den Koordinaten Null ergeben. Führt man die Abkürzungen ein

$$(48)\quad \begin{cases} M = \frac{1}{m}(\Phi' + R^2\Phi''), \qquad P = \frac{1}{m}\Phi', \\ B_2 = A_{II_\eta}\cos^2\chi + A_{II_\zeta}\sin^2\chi,\ C_2 = A_{II_\eta}\sin^2\chi + A_{II_\zeta}\cos^2\chi, \\ E_2 = (A_{II_\eta} - A_{II_\zeta})\cos\chi\,\sin\chi, \end{cases}$$

so ergibt sich die Determinante $\Delta(\Omega)$ des schwingenden Systems

$$\Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} A_{I_\xi}+M-\Omega & \cdot & \cdot & -M & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_{I_\eta}+P-\Omega & \cdot & \cdot & -P & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_{I_\zeta}+P-\Omega & \cdot & \cdot & -P \\ -M & \cdot & \cdot & A_{II_\zeta}+M-\Omega & \cdot & \cdot \\ \cdot & -P & \cdot & \cdot & B_2+P-\Omega & E_2 \\ \cdot & \cdot & -P & \cdot & E_2 & C_2+P-\Omega \end{vmatrix}$$

Die Iterationen der Koeffizienten ergeben nach der Vorschrift § 2 (11) durch elementare Rechnung

$$\overset{(1)}{E}_{12} = 0 = \overset{(1)}{E}{}^*_{12}, \qquad \text{alle } F \text{ und } G = 0$$

$$\overset{(2)}{E}_{12} - \overset{(2)}{E}{}^*_{12} = 0,$$

$$\overset{(3)}{E}_{12} - \overset{(3)}{E}{}^*_{12} = P(A_{I_\eta} - A_{I_\xi})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta})\sin\chi\,\cos\chi,$$

also nach (18′)

$$(49)\quad \begin{cases} \sigma_1 = 0, \quad \sigma_2 = 0, \\ \sigma_3 = \frac{\varepsilon^2}{m} R P (A_{I_\eta} - A_{I_\xi})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta})\sin\chi\,\cos\chi. \end{cases}$$

2. Zwei Eigenduplets und schwache Koppelung.

Wir machen nun die Voraussetzung, daß A_{I_ξ} sehr nahe mit A_{I_η} und A_{II_ξ} sehr nahe mit A_{II_η} zusammenfällt, und daß die Koppelung so schwach ist, daß P und M (48) in 2. Ordnung neben Quadraten der A fortgelassen werden können.

a) *Beliebige Lage der 4 Eigenfrequenzen.* — Dann fallen die sechs Wurzeln Ω_1 bis Ω_6 von $\Delta(\Omega) = 0$ näherungsweise mit den *vier* Werten $\Lambda_{I_\eta} \Lambda_{I_\zeta} \Lambda_{II_\eta} \Lambda_{II_\zeta}$ zusammen, welche Wurzeln der Gleichung (27)

$$\begin{aligned}\delta(\Omega) &= (\Omega - \Lambda_{I_\eta})(\Omega - \Lambda_{I_\zeta})(\Omega - \Lambda_{II_\eta})(\Omega - \Lambda_{II_\zeta}) \\ &= \Omega^4 + d_1 \Omega^3 + d_2 \Omega^2 + d_3 \Omega + d_4\end{aligned}$$

sind. Daher wird in dieser Näherung nach § 3 und (19)

$$\Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \frac{1}{\Lambda_{I_\eta} - \Omega} \cdot \frac{\delta(\sigma)}{\sigma - \Lambda_{I_\eta}} \Big/ \delta'(\Lambda_{I_\eta}) + + + \frac{1}{\Lambda_{II_\zeta} - \Omega} \cdot \frac{\delta(\sigma)}{\sigma - \Lambda_{II_\zeta}} \Big/ \delta'(\Lambda_{II_\zeta}) \right\}.$$

Darin ist aber wegen (49)

$$\frac{\delta(\sigma)}{\sigma - \Lambda_{I_\eta}} = \sigma_3 + \sigma_2(\Lambda_{I_\eta} + d_1) + \ldots = \sigma_3,$$

also

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \frac{e^2}{m} R P (\Lambda_{I_\eta} - \Lambda_{I_\zeta})(\Lambda_{II_\eta} - \Lambda_{II_\zeta}) \sin\chi \cos\chi \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{\Lambda_{I_\eta} - \Omega} \cdot \frac{1}{(\Lambda_{I_\eta} - \Lambda_{I_\zeta})(\Lambda_{I_\eta} - \Lambda_{II_\eta})(\Lambda_{I_\eta} - \Lambda_{II_\zeta})} + + + \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ψ hat also als Faktor die Größe σ_3, welche proportional ist der Koppelungsstärke (48)

$$P = \frac{\Phi'}{m}$$

Ψ hat ferner den Faktor $(\Lambda_{I_\eta} - \Lambda_{I_\zeta})(\Lambda_{II_\eta} - \Lambda_{II_\zeta})$, welcher verschwindet, wenn eines der beiden Elektronen isotrop gebunden wird, ferner den alternierenden Faktor $\sin\chi \cos\chi$, welcher bei Spiegelung des Modells sein Vorzeichen umkehrt und für $\chi = 0$ und $\chi = 90^0$ verschwindet. Durch den Ausdruck in der geschweiften Klammer (50) wird Ψ unendlich, wenn Ω einen der Werte $\Lambda_{I_\eta} \Lambda_{I_\zeta} \Lambda_{II_\eta} \Lambda_{II_\zeta}$ passiert; dagegen wird Ψ gleich Null, wenn gleichzeitig

$$\begin{aligned} \Lambda_{I_\eta} &= \Lambda_{I_\zeta} \text{ und } \Lambda_{II_\eta} = \Lambda_{II_\zeta}, \text{ oder} \\ \Lambda_{I_\eta} &= \Lambda_{II_\eta} \text{ und } \Lambda_{I_\zeta} = \Lambda_{II_\zeta}, \text{ oder} \\ \Lambda_{I_\eta} &= \Lambda_{II_\zeta} \text{ und } \Lambda_{II_\zeta} = \Lambda_{II_\eta} \text{ wird.} \end{aligned}$$

b) *Getrennte Duplets.* — Wir wollen speziell annehmen, daß

(51) $\Delta_{I_\eta} - \Delta_{I_\zeta}$ und $\Delta_{II_\eta} - \Delta_{II_\zeta}$ klein gegen $\Delta_I - \Delta_{II}$

ist, d. h. daß die Anisotropie der Bindungsfrequenzen bei beiden Elektronen je ein Duplet ergibt, welches schmal ist gegen den Abstand der beiden Duplets voneinander (gemessen in Quadraten von Frequenzen). Dann können wir die anisotropen Bindungsfrequenzen auffassen als zusammengesetzt aus *isotropen* Frequenzen Δ_I und Δ_{II}, welche mit kleinen Korrektionen D_{I_η} D_{I_ζ} bzw. D_{II_η} D_{II_ζ} behaftet sind. Also

$$\Delta_{I_\eta} = \Delta_I + D_{I_\eta}, \quad \Delta_{I_\zeta} = \Delta_I + D_{I_\zeta}, \quad D_{I_\eta} - D_{I_\zeta} = D_I,$$
$$\Delta_{II_\eta} = \Delta_{II} + D_{II_\eta}, \quad \Delta_{II_\zeta} = \Delta_{II} + D_{II_\zeta}, \quad D_{II_\eta} - D_{II_\zeta} = D_{II}.$$

Es wird dann bei Vernachlässigung von Quadraten dieser Korrektionen

$$\psi = \frac{N}{3}\frac{\pi}{\lambda}\sigma_3\left\{\left(\frac{1}{\Delta_I + D_{I_\zeta} - \Omega} - \frac{1}{\Delta_I + D_{I_\eta} - \Omega}\right)\frac{1}{D_I(\Delta_I - \Delta_{II})^3}\right.$$
$$\left. + \left(\frac{1}{\Delta_{II} + D_{II_\zeta} - \Omega} - \frac{1}{\Delta_{II} + D_{II_\eta} - \Omega}\right)\frac{1}{D_{II}(\Delta_I - \Delta_{II})^3}\right\}$$

und schließlich wegen (48)

$$(52)\quad \left\{\begin{array}{l} \psi = \dfrac{N}{3}\dfrac{\pi}{\lambda}\dfrac{e^3}{m} R P \sin\chi\cos\chi\, D_I D_{II} \\ \qquad \cdot \dfrac{1}{(\Delta_I - \Delta_{II})^3}\left[\dfrac{1}{(\Delta_I - \Omega)^3} + \dfrac{1}{(\Delta_{II} - \Omega)^3}\right] \\ \qquad \text{für } \dfrac{D_I}{D_{II}} \ll \Delta_I - \Delta_{II}. \end{array}\right.$$

Bei kleinen Frequenzen ω gilt die Entwicklung

$$(52')\quad \left\{\begin{array}{l} \psi = \dfrac{N}{3}\dfrac{e^3}{m} R P \dfrac{\sin\chi\cos\chi\, D_I D_{II}}{(\Delta_I - \Delta_{II})^3} \\ \qquad \cdot \dfrac{\pi}{\lambda}\left\{\left(\dfrac{1}{\Delta_I^3} + \dfrac{1}{\Delta_{II}^3}\right) + 2\omega^2\left(\dfrac{1}{\Delta_I^5} + \dfrac{1}{\Delta_{II}^5}\right)\cdots\right\} \end{array}\right.$$

im Gegensatz zu (47).

§ 9. Anwendung auf das Tetraeder.

Das Modell aus zwei anisotrop gebundenen und durch Zentralkräfte gekoppelten Partikeln (§ 8) kann als Repräsentant für ein optisch aktives *Tetraeder* dienen, dessen vier Partikel

mit vier *isotropen* Frequenzquadraten A_I A_{II} A_{III} A_{IV} an Ruhelagen gebunden und gegenseitig durch schwache Kräfte gekoppelt sind. Sind nämlich die Bindungsfrequenzen A_{III} und A_{IV} groß gegen A_I und A_{II}, so haben sie auf Ψ nur geringen Einfluß, und man kann das Schwingungsproblem des Tetraeders durch das einfachere Problem ersetzen, die Schwingungen der Partikel *I* und *II* zu suchen, wenn *I* und *II* durch die *isotropen* Bindungen A_I und A_{II} an Ruhelagen im Abstande R gebunden und gegenseitig zentral gekoppelt sind, wobei aber durch die elektrostatische Wirkung der *festen* Partikel *III* und *IV* die Schwingungen von *I* und *II* in einem schwach inhomogenen Felde vor sich gehen; durch letzteres Feld werden die Bindungen A_I und A_{II} eine schwache Anisotropie erhalten, d. h. es werden A_I und A_{II} in Triplets gespalten, deren ungefähre Breite D_I und D_{II} wir überschlagsweise berechnen wollen, ohne dabei einen Anspruch auf Strenge zu erheben. Stellen wir uns zunächst vor, daß die vier Partikel ein *reguläres* Tetraeder mit der Kante R bilden, so wird das von *III* und *IV* allein herrührende anisotrope Feld bewirken, daß sich folgende Hauptachsen für die anisotropen Schwingungen des Partikels *I* ergeben: 1. Die Halbierungslinie des $\sphericalangle$ *III I IV*, die wir als *X*-Richtung mit *I* als Nullpunkt nehmen wollen; 2. die Parallele durch *I* zu der Verbindung *III IV*, welche *Y*-Richtung werden soll; 3. die Senkrechte auf der gleichseitigen Dreiecksfläche *I III IV*, welche *Z*-Richtung sein soll. *I* hat dann die Koordinaten

$$X_1 = Y_1 = Z_1 = 0,$$

III und *IV* die Koordinaten

$$X_3 = R\cos 30^0 = \frac{R\sqrt{3}}{2} = X_4, \qquad Y_3 = R\sin 30^0 = \frac{R}{2} = -Y_4,$$
$$Z_3 = Z_4 = 0.$$

Ist also $\Phi_3 + \Phi_4$ mit den Argumenten $R^2/2\tau$ das Potential der von *III* und *IV* auf *I* wirkenden Kräfte, so wird im Punkte *I*

$$\Phi_{(3)} = \Phi_{(4)}, \quad \Phi'_{(3)} = \Phi'_{(4)}, \quad \Phi''_{(3)} = \Phi''_{(4)} \text{ usw.}$$

und man hat, falls $\mathfrak{K}_x \mathfrak{K}_y \mathfrak{K}_z$ die Komponenten der auf *I* wirkenden Kraft sind,

$$\mathfrak{K}_x = -\Phi'_{(3)}(X_1 - X_3) - \Phi'_{(4)}(X_1 - X_4) = +\Phi' \cdot R\sqrt{3}$$
$$\mathfrak{K}_y = -\Phi'_{(3)}(Y_1 - Y_3) - \Phi'_{(4)}(Y_1 - Y_4) = 0$$
$$\mathfrak{K}_z = -\Phi'_3(Z_1 - Z_3) - \Phi'_4(Z_1 - Z_4) = 0.$$

Diese Kräfte werden im Ruhezustande durch die isotropen Bindungskräfte aufgehoben, so daß eine nur wenig verschobene Gleichgewichtslage resultiert. Erhält aber das Partikel 1 eine Elongation X_1 bzw. Y_1, Z_1, so treten zu den Bindungskräften noch Zusatzkräfte $\delta \mathfrak{R}$ proportional den Elongationen auf:

$$\delta \mathfrak{R}_x = \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial X_1} X_1 + \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial Y_1} Y_1 + \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial Z_1} Z_1 , \quad \text{usw.}$$

worin aber alle partiellen Ableitungen von $\mathfrak{R}_x$, $\mathfrak{R}_y$, $\mathfrak{R}_z$ verschwinden, außer

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial X_1} = -(\Phi''_{(3)} X_3^2 + \Phi''_{(4)} X_4^2 + \Phi'_{(3)} + \Phi'_4) = -2(\Phi'' \frac{3R^2}{4} + \Phi'),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_y}{\partial Y_1} = -(\Phi''_{(3)} Y_3^2 + \Phi''_{(4)} Y_4^2 + \Phi'_3 + \Phi'_4) = -2(\Phi'' \frac{R^2}{4} + \Phi'),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_z}{\partial Z_1} = -(\Phi'_3 + \Phi'_4) = -2\Phi' .$$

Sind also m die Massen der Elektronen 1 und II, so erhält man statt der isotropen Bindungsfrequenz Δ_I

$$(53) \qquad \begin{cases} \Delta_{IX} = \Delta_I + \frac{2}{m}(\Phi' + \frac{3R^2}{4}\Phi'') , \\ \Delta_{IY} = \Delta_I + \frac{2}{m}(\Phi' + \frac{R^2}{4}\Phi'') , \\ \Delta_{IZ} = \Delta_I + \frac{2}{m}\Phi' . \end{cases}$$

Ein entsprechendes Triplet ergibt sich an Stelle von Δ_{II}, nur haben bei II die Hauptachsen X und Z der Anisotropie andere Richtungen als bei I, während die Y-Richtungen beide Male zusammenfallen.

Elektrostatische Koppelung. — Setzt man darin die Werte für elektrostatische Kräfte

$$(54) \qquad \begin{cases} \Phi = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{R^2}{2}\right)^{-1/2} = \frac{e^2}{R} , \\ \Phi' = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{R^2}{2}\right)^{-3/2} = -\frac{e^2}{R^3} , \\ \Phi'' = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \frac{3}{4} \left(\frac{R^2}{2}\right)^{-5/2} = +\frac{3e^2}{R^5} . \end{cases}$$

ein, so erhält man

$$\Delta_{IX} = \Delta_I - \frac{\varepsilon^2}{m R^3} \cdot \frac{5}{2}, \quad \Delta_{IX} = \Delta_I + \frac{\varepsilon^2}{m R_0} \cdot \frac{1}{2},$$

$$\Delta_{IX} = \Delta_I - \frac{\varepsilon^2}{m R^3} \cdot \frac{4}{2}$$

und als eine mittlere Aufspaltung rund

$$D_I = \frac{\varepsilon^2}{m R^3} \cdot 2, \quad \text{ebenso} \quad D_{II} = \frac{\varepsilon^2}{m R^3} \cdot 2. \tag{53'}$$

Trotzdem die Hauptachsen dieser Anisotropien nicht senkrecht auf der Verbindungslinie stehen, können diese Werte von D_I und D_{II} zur Abschätzung der Schraubungsstärke σ_3 in unser obiges Modell § 8 (52) eingesetzt werden, wenn dieses die komplizierten Verhältnisse beim Tetraeder repräsentieren soll. Liegen die Partikel *I II III IV* in den Ecken eines *regulären* Tetraeders, so wäre für den dortigen Winkel χ der Wert Null zu setzen, weil dann die Lage der anisotropen Hauptachsen von *I* und *II* keinen Drehungssinn ergeben, da die durch *III* und *IV* und die Mitte von R_{12} gelegte Ebene Symmetrieebene des Systems ist. Denkt man sich aber die Ruhelagen von *III* und *IV* ein wenig schief verschoben, so kann man einen kleinen Winkel χ in Rechnung setzen, entsprechend dem Fehlen einer Symmetrieebene in dem so erhaltenen schiefen Tetraeder.

Gehen wir mit den erhaltenen Überschlagswerten D_I, D_{II}, Φ', $\chi < \pi$ in (52) ein, so wird

$$\left\{ \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \left(\frac{\varepsilon^2}{m}\right)^3 \cdot \frac{4}{R^3} \cdot \chi \cdot \frac{1}{(\Delta_I - \Delta_{II})^3} \left[\frac{1}{(\Delta_I - \Omega)^3} + \frac{1}{(\Delta_{II} - \Omega)^3} \right]. \right. \tag{55}$$

Charakteristisch in dieser Formel ist die ungeheuer starke Abhängigkeit von den Abständen R der Partikel, welche davon herrührt, daß die elektrostatische Wirkung der Partikel dreifach in dem Modell auftritt, nämlich durch die Koppelung Φ' der beiden Partikel *I* und *II* miteinander und durch die Feldwirkung von *III* und *IV*, welche in den Aufspaltungen D_I und D_{II} zutage tritt; jede der drei Wirkungen gibt einen Faktor R^{-3} ab; im Zähler von (52) steht nur ein R in der 1. Potenz, davon herrührend, daß die Aktivität, vermittelt durch die Drehmomente (5') des Moleküls, außer den inneren Eigenschaften noch die lineare Ausdehnung des Moleküls als Faktor hat.

Würden also die anisotropen Felder nicht auf rein elektrostatischen Fernwirkungen beruhen, sondern jedes Partikel für sich aus anderen Gründen sich so verhalten, als ob es quasielastisch anisotrop gebunden sei, so braucht der Drehungsparameter Ψ nur proportional $R \cdot R^{-3} = R^{-2}$ zu sein, in größerer Übereinstimmung mit der Erfahrung, als die Beziehung $\Psi = \text{const} \cdot R^{-3}$. Nun wird aber derselbe Effekt wie anisotrope quasielastische Bindung hervorgebracht durch die quantenhaft stabilisierten Kreiselbahnen der Dispersionselektronen, welche in dem Debyeschen Wasserstoffmolekül und verwandten Modellen auftreten. Daher bietet die Behandlung der gegenseitigen Beeinflussung von kreisenden Elektronenringen Aussicht, zur Klärung der optischen Aktivität beizutragen. Über dahinzielende Versuche wird Verfasser demnächst an anderer Stelle berichten.

(Eingegangen 9. März 1918.)

2. *Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle*[1]; *von Franz Pauer.*

Die Berechnung der Dispersion von Gasen im Sinne der Molekülvorstellung von Bohr ist für den Fall von Wasserstoff von Debye[2]), allgemein von Sommerfeld[3]) gegeben worden. Das Wasserstoffmolekül hat sich dabei außerordentlich gut bewährt; auch die für Sauerstoff und Stickstoff behaupteten Modelle haben zu bemerkenswerten Resultaten geführt. Eine weitere Prüfung für die Anschauungen über die Konstitution der Moleküle und die zugehörigen quantentheoretischen Grundlagen gestattet die Untersuchung der Dispersion im magnetischen Felde. In einer Göttinger Dissertation hat bereits Hr. Scherrer[4]) die Rotationsdispersion des Wasserstoffs behandelt. Indes bedarf der dort eingenommene Standpunkt, der sich quantentheoretisch voll bewährt, bezüglich der rechnerischen Ausführung einer Ergänzung, da Kräfte unberücksichtigt blieben, die von der nämlichen Größenordnung sind als der in Frage stehende Effekt.[5]) Es soll darum im folgenden das Problem der magnetischen Drehung der Polarisationsebene eine erneute Darstellung finden unter Berücksichtigung der von Hrn. Scherrer vernachlässigten

1) Gekürzte Dissertat. d. Verfassers. München, Febr. 1918.

2) P. Debye, Sitzungsber. d. kgl. bayr. Akad. 1915. 1.

3) A. Sommerfeld, Elster u. Geitel-Festschrift. Braunschweig 1915. p. 549. Im folgenden wird diese Arbeit mit Sommerfeld I, die Sommerfeldsche Arbeit in den Ann. d. Phys. 53. p. 497. 1917 (Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modelles und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2) mit Sommerfeld II zitiert werden.

4) P. Scherrer, Göttingen 1916.

5) Nach einer freundlichen Mitteilung von Hrn. Sommerfeld ist auch ein rechnerisches Versehen unterlaufen. In Gleichung (2) (p. 47) muß es nämlich heißen

$$N e \left(\frac{e}{\mu}\right)^2 = 1{,}67 \cdot 10^{46},$$

womit die daraus gezogenen Schlüsse hinfällig werden.

Kräfte und unter gleichzeitiger Verallgemeinerung für ein beliebiges Gas, das aus Bohrschen Molekülen mit axialer und äquatorialer Symmetrie und je einem Ringe von Elektronen besteht.

Wir beschäftigen uns zunächst mit dem Aufbau eines allgemeinen symmetrischen Bohrschen Moleküls und dem Einfluß, den ein homogenes Magnetfeld darauf ausübt. Berücksichtigen wir vorerst nur die Komponente des Magnetfeldes, die parallel zur Molekülachse gerichtet ist, so wird die Bewegung der Ringelektronen immer noch eine stationäre sein, indem nun Gleichgewicht besteht zwischen Coulombscher Kraft, Biot-Savartscher Kraft der Axialkomponente des Magnetfeldes und Zentrifugalkraft. Nach dem Lagrangeschen Schema stellen wir sodann die Bewegungsgleichungen auf für die Elektronen eines stationären Systems, auf das äußere störende Kräfte einwirken; als solche kommen für unser Problem in Betracht die senkrecht zur Molekülachse gerichtete Komponente des homogenen Magnetfeldes, die elektrische Kraft der Lichtwelle und die Biot-Savartschen Kräfte, die das magnetische Feld bei Änderung der stationären Bewegung hervorruft. Aus den durch diese äußeren Kräfte erzeugten kleinen Störungen läßt sich das elektrische Moment eines Moleküls, und zwar im Mittel aller möglichen Lagen der Molekülachse bilden. Unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen elektrischer Polarisation — dem mittleren Momente der Volumeinheit — und dem Brechungsindex, berechnen wir letzteren für zwei entgegengesetzt rotierende, zirkular polarisierte Lichtwellen, die sich in Richtung des homogenen Magnetfeldes fortpflanzen; wir erhalten für die beiden Fälle verschiedene Werte, aus denen nach einer bekannten Theorie die für die Drehung der Polarisationsebene charakteristische Verdetsche Konstante dargestellt werden kann. Bei der Durchführung unserer Rechnung stellen wir uns auf den zuerst von Hrn. Scherrer vertretenen Standpunkt der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese, die wie Sommerfeld gezeigt hat, mit der Quantelung in kanonischen Variabeln übereinkommt. Wir können diese Auffassung auch dahin kennzeichnen, daß die Quantenbedingung mit Magnetfeld bezogen auf ein im Molekül in gewisser Weise rotierendes System ebenso lautet, wie die Quantenbedingung ohne Magnetfeld, bezogen auf

ein im Molekül ruhendes System. Der sich ergebende Ausdruck für die Verdetsche Konstante wird gestatten, außer der Konstitution der vorausgesetzten Moleküle auch die zu grunde gelegten quantentheoretischen Anschauungen zu prüfen.

§ 1. Aufbau des allgemeinen symmetrischen Bohrschen Moleküls.

Im Sinne von Bohr machen wir uns folgendes Bild von der Konstitution eines allgemeinen symmetrischen Moleküls (vgl. Fig. 1). Auf der Peripherie eines Kreises vom Radius a_0 sollen μ negative Elektronen rotieren mit einer Winkelgeschwindigkeit ω_0 in gleichen Abständen voneinander; die elektrische Ladung jedes dieser Elektronen sei $-e$, seine Masse m. Durch den Mittelpunkt des Kreises denken wir uns eine ideale, senkrecht zur Elektronenebene stehende Molekülachse, auf der symmetrisch zum Kreise μ' positive Kerne verteilt seien; dabei habe ein $k$ter Kern einen Abstand $a_0 \cdot \delta_k$ von der Äquatorebene, eine Ladung $+e_k'$ und eine Masse m_k'. Die Kerne befinden sich im Gegensatze zu den Ringelektronen in Ruhe; auch für den Fall, daß kleine störende Kräfte auf das Modell einwirken, wollen wir von Bewegungen der Kerne durchwegs absehen, da ihre Massen gegenüber denen der Ringelektronen sehr groß sind. Damit nun der Zustand unseres Moleküls stationär sei, müssen gewisse Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein. Wir denken uns also die Kerne in solchen Abständen $a_0 \cdot \delta_k$ auf der Achse angebracht, daß für jeden von ihnen die in axialer Richtung wirkenden Coulombschen Kräfte im Gleichgewichte stehen; damit sind die δ_k bestimmt. Entsprechend verlangen wir für jedes Ringelektron, daß die radial gerichtete Coulombsche Kraft, herrührend von den Kernen und den $\mu - 1$ anderen Elektronen gleich und entgegengesetzt ist der zentrifugalen Kraft im Abstande a_0; letztere Beziehung liefert bei gegebenem a_0 die zugehörige Winkelgeschwindigkeit ω_0. Die weiteren Gleichgewichtsbedingungen für die Elektronen in axialer Richtung und für die Kerne in radialer Richtung sind bei der Symmetrie unseres Modelles von selbst erfüllt.

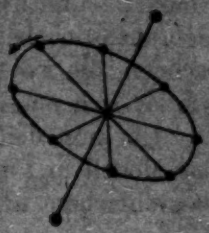


Fig. 1.

Bei diesem Aufbau des Moleküls ist es zunächst nicht

möglich, a_0 eindeutig festzulegen, wenn nicht die Quantentheorie uns hierzu befähigen würde. Setzen wir beispielsweise, indem wir eine beim Wasserstoffatom bewährte Forderung übernehmen, für das Impulsmoment jedes Elektrons

$$m a_0^2 \omega_0 = \frac{h}{2\pi} \tag{1}$$

— h bedeutet das Planecksche Wirkungsquantum —, so ist damit eine ganz bestimmte Abmessung für das Molekül gewonnen. Immerhin wollen wir davon vorerst noch keinen Gebrauch machen und mit allgemeinen Werten a_0 und ω_0 rechnen, die wir uns aber von der Größenordnung vorstellen, wie sie sich aus (1) ergeben würde.

Um nun den Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf das Modell in Fig. 1 zu untersuchen, führen wir letzteres auf das einfachere in Fig. 2 zurück.

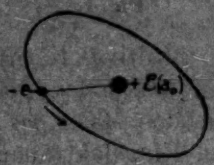


Fig. 2.

Wir denken uns statt der Kerne auf der Achse in den Mittelpunkt des Elektronenringes eine virtuelle Ladung E' gebracht, die auf ein Ringelektron in der Entfernung a_0 die nämliche Kraft ausübt wie das System der Kerne. Es läßt sich immer ein Wert E' bestimmen, der in gewisser Weise von a_0 abhängen wird ($E' = E'(a_0)$). Auf ein Elektron des Ringes wirken jetzt die Anziehungskraft der positiven Zentralladung E' und die abstoßenden Kräfte der $\mu - 1$ anderen Elektronen; letztere rufen aber lediglich eine Abschirmung der zentralen Ladung E' hervor und können darum ebenfalls ersetzt werden durch eine passende Abänderung der Ladung $E'(a_0)$ in $E(a_0)$.

Wir können also sagen: In dem einfacheren Modell der Fig. 2 bewegt sich das negative Elektron um die Ladung $+E$ im Abstande a_0 in genau derselben Weise wie in Fig. 1 ein Ringelektron unseres Moleküls um seine Achse.

§ 2. Einfluß des homogenen magnetischen Feldes auf die Bewegung der Ringelektronen eines symmetrischen Bohrschen Moleküls.

In einfacher Weise ergibt sich die Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes auf die Bewegung der Ringelektronen, wenn wir Gebrauch machen von dem Resultate am Schlusse des vorigen Abschnittes; wir können hierbei an Bekanntes

erinnern. (Sommerfeld: Zur Theorie des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien. Physik. Zeitschr. 1916.) Nach den dortigen Betrachtungen lauten die Bewegungsgleichungen eines Elektrons bezogen auf ein festes System X, Y, Z, unter dem Einflusse eines mit $+E$ geladenen Kernes mit ∞ großer Masse und eines homogenen magnetischen Feldes H von der Richtung der positiven Z-Achse[1]) $(a^2 = x^2 + y^2)$:

$$(2) \qquad \begin{cases} \frac{d}{dt} m\dot{x} = -\frac{eE(a)}{a^3} \cdot x - \frac{e}{c} H \cdot \dot{y} \\ \frac{d}{dt} m\dot{y} = -\frac{eE(a)}{a^3} \cdot y + \frac{e}{c} H \cdot \dot{x} \end{cases}$$

Bezeichnen wir die Größe

$$(3) \qquad \frac{eH}{m \cdot c} = f$$

und führen wir ein neues Koordinatensystem ξ, η, ζ ein, das sich um die Z-Achse im positiven Sinne dreht mit einer Winkelgeschwindigkeit $f/2$, setzen also

$$x = \xi \cos \frac{f}{2} t - \eta \sin \frac{f}{2} t ,$$

$$y = \xi \sin \frac{f}{2} \cdot t + \eta \cos \frac{f}{2} \cdot t ,$$

so nehmen die Gleichungen (2), auf das neue System bezogen, die einfachere Form an:

$$(3a) \qquad \begin{cases} \ddot{\xi} = -\frac{eE(a)}{ma^3} \xi - \frac{f^2}{4} \xi , \\ \ddot{\eta} = -\frac{eE(a)}{ma^3} \eta - \frac{f^2}{4} \eta . \end{cases}$$

Wir wollen nun $f^2/4$ gegenüber eE/ma^3 streichen; wir vernachlässigen damit, wenn wir beide Terme mit ω_0^2 dividieren, das Quadrat von

$$\frac{f}{2\omega_0} = \frac{eH}{2cm\omega_0}$$

gegenüber dem Ausdrucke

$$\frac{eE}{ma^3 \omega_0^2} ,$$

der eine unbenannte Zahl von der Größenordnung Eins vor-

1) Gegenüber den Formeln Sommerfelds besteht hier eine Abhängigkeit der Ladung E von a!

stellt.[1]) Dieser Standpunkt, den wir auch im weiteren konsequent beibehalten müssen, ist wohl berechtigt. Es gilt nämlich für das Wasserstoffmolekül bei einem Magnetfelde von der Stärke 10000 Gauß

$$\frac{e}{m} = 5{,}4 \cdot 10^{17};$$

$c = 3 \cdot 10^{10}$; nach den Rechnungen über Dispersion ($\omega_0 = 4{,}5 \cdot 10^{16}$):

$$\frac{eH}{2mc\omega_0} \sim 0{,}4 \cdot 10^{-4} \ll 1.$$

Auf Grund obiger Vernachlässigung lauten nun unsere Gleichungen (3) ganz ebenso wie die Gleichungen (2) für den Fall $H = 0$; es ist ferner in bezug auf das rotierende System ξ, η, ζ bei vorhandenem Magnetfelde die Bahn des Elektrons völlig die gleiche wie im feldlosen Falle in bezug auf das feste X, Y, Z-System, da ja die beiden Bahnkurven mit verschwindendem Magnetfelde ineinander übergehen müssen. War also die Bahnkurve unseres Elektrons im letzteren Falle ein Kreis mit konstantem Radius a_0, so wird sie auch im ersteren Falle im ξ, η, ζ-System ein Kreis mit festem Radius a_0 sein; unsere Voraussetzung, daß E mit a veränderlich ist, macht keine weiteren Schwierigkeiten.

Das gleiche Resultat können wir nun auch aussprechen für die Elektronen im Modelle der Fig. 1: Die Ringelektronen eines symmetrischen Bohrschen Moleküls, die sich im feldlosen Zustande mit einer Winkelgeschwindigkeit ω_0 im Abstande a_0 von der Achse bewegen, beschreiben im Falle eines homogenen magnetischen Feldes von der Stärke H parallel zur Molekülachse ebenfalls stationäre Kreisbahnen

$$z = 0; \quad a = a_0,$$

mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \omega_0 + \frac{f}{2}.$$

Im allgemeinen Falle, daß die Molekülachse mit der Richtung des magnetischen Feldes einen Winkel ϑ bildet, zerlegen wir H in zwei Komponenten, eine parallel zur Molekül-

1) Sie ist identisch mit der Größe ϱ bei Sommerfeld, die z. B. für H_z den Wert hat

$$\frac{4}{3\sqrt{3}-1}.$$

achse gerichtete vom Betrage $H \cdot \cos\vartheta$ und eine hierzu senkrechte von der Stärke $H \cdot \sin\vartheta$. Unter dem Einflusse der ersteren — nur diese wollen wir vorerst berücksichtigen — rotieren die Ringelektronen nach dem Vorausgehenden in einem Abstande a_0 um die Molekülachse mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \omega_0 + \frac{f}{2}\cos\vartheta$$

oder

$$\omega = \omega_0(1 + r\cos\vartheta), \tag{4}$$

wenn gesetzt wird:

$$r = \frac{eH}{2cm\omega_0}. \tag{4a}$$

Bezeichnen also δa und $\delta\omega$ die Änderungen der ungestörten Bahnelemente (Radius a_0 bzw. Winkelgeschwindigkeit ω_0), so gelten für den durch das magnetische Feld hervorgerufenen neuen stationären Zustand:

$$\begin{cases} \dfrac{\delta a}{a_0} = 0, \\ \dfrac{\delta\omega}{\omega_0} = r\cdot\cos\vartheta. \end{cases} \tag{5}$$

Unsere Betrachtungsweise setzt außer der Vernachlässigung von r^2 gegenüber Eins voraus, daß die Quantenbedingung mit Magnetfeld im mitrotierenden ξ, η, ζ-System ebenso lautet wie ohne Magnetfeld im ruhenden X, Y, Z-System. Sommerfeld[1]) hat hervorgehoben, daß der sich so ergebende Wert des Impulsmomentes bei wirkendem Magnetfeld die kanonisch konjugierte Größe zu dem Umlaufwinkel φ ist; infolgedessen entspricht unsere Voraussetzung der allgemeinen Auffassung der Quantentheorie, wonach die kanonischen Variabeln der Quantenbedingung zu unterwerfen sind. Auch liegt unser Verfahren, wie Sommerfeld am gleichen Orte bemerkt, ganz im Sinne der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese, vorausgesetzt, daß die Entstehung des Magnetfeldes als unendlich langsam angesehen wird.

Die in Gleichung (4) und (5) definierte stationäre Bewegung wählen wir als Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen; sie wird zunächst beständig verändert werden durch die senkrechte Komponente des Magnetfeldes. Sie

1) Sommerfeld II: § 8. p. 527.

wird weitere Störungen erleiden, sobald eine Lichtwelle auf das Modell auffällt; davon werden wir in den folgenden Abschnitten zu sprechen haben.

§ 3. Allgemeine gestörte stationäre Bewegung; deren freie und erzwungene Schwingungen.

Wir verlassen zunächst die speziellen Verhältnisse des vorigen Abschnittes und beschäftigen uns ganz allgemein mit einer stationären Bewegung und deren Störung durch äußere Kräfte. Sommerfeld behandelt dieses Problem eingehend in § 1 der Elster u. Geitel-Festschrift im Anschluß an Routh.

Wir denken uns ein System von μ negativen Elektronen und μ' positiven Kernen in stationärer Bewegung. Ein $k$tes Elektron sei charakterisiert durch seine Ladung $-e$, seine Masse m und durch seine Koordinaten x_k, y_k, z_k, $(k = 1, 2 \ldots \mu)$ entsprechend ein $k$ter Kern durch eine Ladung $+e_k'$, eine Masse m_k' und durch Koordinaten x_k', y_k', z_k' $(k = 1, 2 \ldots \mu')$.

Wenn wir von Bewegungen der Kerne — ihre Masse soll sehr groß sein gegenüber derjenigen der Elektronen — absehen, so ist die Zahl der Freiheitsgrade unseres Systems $N = 3\,\mu$ und entsprechend den stationären Verhältnissen der Bewegungszustand vollständig gegeben durch N Gleichungen

$$\xi_j(x_k \ldots x_k' \ldots) = f_j(t), \qquad j = 1, 2 \ldots N, \tag{6}$$

wobei $f_j(t)$ eine Konstante oder eine lineare Funktion von t bedeutet.

Werden nun die stationären Verhältnisse durch äußere Kräfte gestört, so setzen wir zweckmäßig

$$\xi_j = f_j + \eta_j, \qquad j = 1, 2 \ldots N \tag{7}$$

und führen die N von erster Ordnung kleinen Größen η_j als neue Koordinaten der Störung ein. Wir betrachten ferner, um die Bewegungsgleichungen unseres Systems abzuleiten, die Lagrangesche Funktion $L = T - U$. Sie ist für den Fall gestörter stationärer Bewegung bis auf zu vernachlässigende Glieder höheren Grades in η_k und $\dot{\eta}_k$ von der Form

$$\begin{cases} L = L_0 + A_1 \eta_1 + \ldots \qquad + B_1 \dot{\eta}_1 + \ldots \\ \quad + \tfrac{1}{2}(A_{11} \eta_1^2 + 2 A_{12} \eta_1 \eta_2 + A_{22} \eta_2^2 + \ldots B_{11} \dot{\eta}_1^2 + 2 B_{12} \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 + \ldots) \\ \quad + C_{11} \eta_1 \dot{\eta}_1 + C_{12} \eta_1 \dot{\eta}_2 + C_{21} \eta_2 \dot{\eta}_1 + \ldots \end{cases} \tag{8}$$

Die Größen L_0, A_1 usw. sind Konstanten, die von der Natur des Systems abhängen.

In dem Ausdrucke für L werden nur diejenigen Kräfte des Systems berücksichtigt, die ein Potential besitzen. Es können natürlich außer ihnen auch solche wirksam sein, die kein Potential im gewöhnlichen Sinne haben, z. B. eine Biot-Savartsche Kraft. Wir bezeichnen dann eine davon herrührende Kraftkomponente in Richtung der Koordinate ξ_j bei stationärer Bewegung mit P_{j_0}, dagegen im Falle einer Störung mit:

$$\mathfrak{P}_j = P_{j_0} + P_{j_1}\eta_1 + \ldots P_j^{(\nu)}\eta_\nu + \ldots \tag{9}$$

P_{j_ν} und $P_j^{(\nu)}$ sind wie die Größen A_ν im Ausdrucke (8) Konstanten und hängen ebenfalls nur von den stationären Verhältnissen ab.

Wir untersuchen nun den einfachsten Fall einer Störung, in dem wir es noch nicht mit äußeren Kräften zu tun haben. Werden lediglich die Elemente der stationären Bahn gestört, dann die Elektronen des Systems sich selbst überlassen, so lauten deren Bewegungsgleichungen nach dem Lagrangeschen Schema:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_j} - \frac{\partial L}{\partial \xi_j} = \mathfrak{P}_j, \qquad j = 1, 2 \ldots N.$$

Eine einfache Betrachtung lehrt, daß für $\xi_j = f_j(t) + \eta_j$, wobei f_j nur von t abhängt, die Beziehungen gelten:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_j} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\eta}_j} \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial \xi_j} = \frac{\partial L}{\partial \eta_j}.$$

Die Lagrangeschen Gleichungen nehmen also die Form an:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\eta}_j} - \frac{\partial L}{\partial \eta_j} = \mathfrak{P}_j \qquad j = 1, 2 \ldots N, \tag{10}$$

oder nach (8) und (9):

$$\left.\begin{aligned} &\sum_1^N \left\{B_{ij}\ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji})\dot{\eta}_i - A_{ij}\eta_i\right\} \\ &\qquad + \frac{d}{dt}B_j - A_j = P_{j_0} + \sum_1^N (P_{j_i}\eta_i + P_j^{(\nu)}\eta_\nu), \\ &\qquad j = 1, 2 \ldots N. \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

$\frac{d}{dt}B_j$ ist jedenfalls gleich Null; es muß sich ferner P_{j_0} gegenüber $-A_j$ gerade herausheben, da doch die Gleichungen auch für den speziellen Fall $\eta_1 = \ldots \eta_N = \dot{\eta}_1 = \ldots = \dot{\eta}_N = 0$ erfüllt sein müssen. Wir erhalten also aus (10a):

$$(11)\quad \left\{ \sum_1^N{}_i \left\{ B_{ij}\ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(\eta)})\dot{\eta}_i - (A_{ij} + P_{ji})\eta_i \right\} = 0, \right.$$
$$j = 1, 2 \ldots N.$$

Es sind dies N lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, die bekanntlich durch Exponentialfunktionen von der Form e^{ipt} gelöst werden können. Führen wir die Abkürzung ein:

$$(12)\quad a_{ji} = -B_{ij}p^2 + i(C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(\eta)})p - (A_{ij} + P_{ji}),$$

so ergeben sich die Frequenzen p der freien Schwingungen des stationären Systems aus der Determinante

$$(13)\quad \Delta = |a_{ji}| = 0,$$

und die Amplitudenverhältnisse für eine freie Schwingung von der Frequenz p aus dem linearen Gleichungssystem:

$$(14)\quad \sum_1^N{}_i a_{ji}\eta_i = 0, \qquad j = 1, 2 \ldots N.$$

Es mögen nun allgemein die Elektronen unseres stationären Systems unter der Einwirkung äußerer störender Kräfte stehen, und zwar soll in Richtung der Koordinate ξ_j eine äußere Kraft $\mathfrak{F}_j$ wirken; dann lauten die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen 2. Art an Stelle von (10):

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\eta}_j} - \frac{\partial L}{\partial \eta_j} = \mathfrak{P}_j + \mathfrak{F}_j, \qquad j = 1, 2 \ldots N,$$

oder wiederum nach (8) und (9):

$$(15)\quad \left\{ \sum_1^N{}_i \left\{ B_{ij}\ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(\eta)})\dot{\eta}_i - (A_{ij} + P_{ji})\eta_i \right\} = \mathfrak{F}_j \right.$$
$$j = 1, 2 \ldots N.$$

Wir greifen jetzt unseren Betrachtungen voraus und setzen für $\mathfrak{F}_j$ die spezielle periodische Form voraus:

$$(16)\quad \mathfrak{F}_j = \sum_1^n{}_\nu F_{j\nu} e^{i(s-\omega_\nu)t},$$

wobei s die Frequenz der äußeren Kraft bedeutet und ω_ν mit der ursprünglichen stationären Bewegung zusammenhängt. Wenn wir nur immer ein Glied der Summe (16) berücksich-

tigen und im übrigen mit Gleichung (15) verfahren wie früher mit Gleichung (11), so gewinnen wir bei Einführung derselben Abkürzungen (12) die Störungen unserer Koordinaten aus dem Gleichungssystem:

$$(17) \qquad \sum_1^N a_{jl}\eta_l = F_{jr}e^{i(s-\omega_r)t}, \qquad j = 1, 2 \ldots N.$$

Da wir nunmehr nach den durch eine äußere periodische Kraft erzwungenen Schwingungen fragen, haben wir für das in a_{jl} vorkommende p die erzwungene Frequenz $s-\omega_r$ zu setzen. Gleichungen (17) sind nach η_l aufzulösen; durch Summation über den Index r erhalten wir schließlich den vollständigen Ausdruck für die Störungen der Koordinaten η_l.

§ 4. Äußere Kräfte nach den Störungskoordinaten und elektrisches Moment eines Systems von Elektronen und Kernen.

Wir haben bereits im vorigen Abschnitte Gebrauch gemacht von dem Begriffe der Kraftkomponenten nach allgemeinen Koordinaten. Sie werden bekanntlich erhalten aus dem Ausdrucke für die virtuelle Arbeit. Bezeichnen wir die rechtwinkligen Komponenten der an einem $k$ten Elektron angreifenden Kräfte mit X_k, Y_k, Z_k und denken uns die Kerne unbeweglich, so gilt einerseits für die virtuelle Arbeit

$$(18) \qquad \delta A = \sum_1^n (X_k\delta_{x_k} + Y_k\delta_{y_k} + Z_k\delta_{z_k}),$$

andererseits, wenn $\mathfrak{F}_j$ die Kraftkomponente nach der allgemeinen Koordinate ξ_j bedeutet:

$$(19) \qquad \delta A = \sum_1^N \mathfrak{F}_j\delta\xi_j.$$

Daraus folgt[1]) unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen den allgemeinen Koordinaten ξ_j und den rechtwinkligen Koordinaten x, y, z:

$$(20) \qquad \mathfrak{F}_j = \sum_1^n \left(X_k\frac{\partial x_k}{\partial\xi_j} + Y_k\frac{\partial y_k}{\partial\xi_j} + Z_k\frac{\partial z_k}{\partial\xi_j}\right).$$

Unter dem Einflusse solcher äußerer Kräfte wird die stationäre

1) Näheres in der Dissertation oder bei Sommerfeld I. § 3.

Bewegung der Elektronen gestört. Für unser spezielles Problem kommt es nun nicht darauf an, die Störungen ins einzelne zu verfolgen, vielmehr interessieren wir uns dafür nur insoweit, als sie eine für die Brechung charakteristische Größe beeinflussen, nämlich das elektrische Moment.

Während wir aber bei der Ableitung von (20) in genauem Anschlusse an Sommerfeld I, § 8 vorgehen konnten, müssen wir das elektrische Moment ebenso wie Scherrer allgemeiner berechnen. Wir müssen nämlich bei unserem durch das Magnetfeld anisotrop gewordenen Gase alle Komponenten des Momentes kennen gegenüber Sommerfeld, der bei seinem isotropen Falle nur die Komponente des Momentes in Richtung der elektrischen Kraft braucht.

Das elektrische Moment unseres Systems ist definiert durch die Komponenten:

$$(21)\qquad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -e\sum_1^{\mu} x_k + \sum_1^{\mu'} e_k' x_k', \\ \mathfrak{M}_y = -e\sum_1^{\mu} y_k + \sum_1^{\mu'} e_k' y_k', \\ \mathfrak{M}_z = -e\sum_1^{\mu} z_k + \sum_1^{\mu'} e_k' z_k'. \end{cases}$$

Ist die Verteilung der Elektronen und Kerne bei stationärer Bewegung eine symmetrische, so ist das ursprüngliche elektrische Moment des Systems $\mathfrak{M}_0 = 0$.

Tritt aber eine Störung der stationären Bewegung ein, so wird im allgemeinen auch ein elektrisches Moment auftreten, dessen Komponenten bei Vernachlässigung der Kernbewegungen gegeben sind durch:

$$\mathfrak{M}_x = -e\sum_1^{\mu}(x_k - x_{k0}),$$

$$\mathfrak{M}_y = -e\sum_1^{\mu}(y_k - y_{k0}),$$

$$\mathfrak{M}_z = -e\sum_1^{\mu}(z_k - z_{k0}).$$

Der Index 0 bezieht sich hier auf den ungestörten Fall. Da wir nun nach (19a) setzen können:

$$x_k - x_{k0} = \sum_1^N \frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} \eta_j$$

— entsprechendes gilt natürlich auch für y_k und z_k —, so erhalten wir schließlich für das elektrische Moment die Form:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_x &= -e \sum_1^\mu \sum_1^N \frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} \eta_j, \\ \mathfrak{M}_y &= -e \sum_1^\mu \sum_1^N \frac{\partial y_k}{\partial \xi_j} \eta_j, \\ \mathfrak{M}_z &= -e \sum_1^\mu \sum_1^N \frac{\partial z_k}{\partial \xi_j} \eta_j. \end{aligned} \right.$$

Auf die Berechnung des elektrischen Momentes wird es in den folgenden Betrachtungen ankommen; dazu müssen wir aber wieder spezielle Verhältnisse voraussetzen.

§ 5. Spezialisierung der allgemeinen Betrachtungen über stationäre Bewegung und generalisierte Kräfte auf den Fall unseres Bohrschen Moleküls im magnetischen Felde und einer einwirkenden Lichtwelle.

Wir kehren zurück zu unserem Molekülmodell im homogenen Magnetfelde und wählen die Achse des Moleküls zur Z-Achse eines Rechtssystems, die Ebene der Elektronen zur X, Y-Ebene bzw. ϱ, φ-Ebene. Nach einem früher gefundenen Resultate beschreiben die Elektronen des Ringes stationäre Bahnen, nämlich einen Kreis mit festem Radius a — wir wollen jetzt der Einfachheit halber den Index 0 bei a_0 weglassen — mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \omega_0 (1 + \tau \cos \vartheta) .$$

Unter ϑ verstanden wir den Winkel zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der Molekülachse, τ hing mit der Stärke des magnetischen Feldes zusammen und war nach Gl. (4a)

$$\tau = \frac{eH}{2 \cdot mc\omega_0} .$$

Entsprechend unseren allgemeinen Betrachtungen in § 3 führen wir statt der rechtwinkligen Koordinaten für die μ Elektronen allgemeine dimensionslose Koordinaten ein:

$$(23)\qquad \begin{cases} \xi_{2k-1} = \dfrac{\varrho_k}{a} = 1 + \eta_{2k-1}, \\ \xi_{2k} \;\; = \varphi_k = \alpha + \omega t + 2\pi\dfrac{k-1}{\mu} + \eta_{2k}, \\ \xi_{2\mu+k} = \dfrac{z_k}{a} = \eta_{2\mu+k}. \end{cases}$$

Setzen wir sämtliche $\eta_\nu = 0$, so erhalten wir unsere ursprüngliche stationäre Kreisbewegung; α bedeutet hierbei die Phase eines ersten Elektrons zur Zeit $t = 0$.

Die Beziehungen (23) gestatten nun die rechtwinkligen Koordinaten eines Elektrons auszudrücken durch die allgemeinen; es ist nämlich:

$$(23\,a)\qquad \begin{cases} x_k = a\,\xi_{2k-1}\cos\xi_{2k}, \\ y_k = a\,\xi_{2k-1}\sin\xi_{2k}, \\ z_k = a\,\xi_{2\mu+k}. \end{cases}$$

Daraus leiten wir ab:

$$(24)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial x_k}{\partial \xi_j} = \begin{cases} a\cos\xi_{2k} & \ldots j = 2k-1 \\ -a\,\xi_{2k-1}\sin\xi_{2k} & \ldots j = 2k \\ 0 & \ldots j \neq 2k-1 \text{ oder } 2k, \end{cases} \\ \dfrac{\partial y_k}{\partial \xi_j} = \begin{cases} a\sin\xi_{2k} & \ldots j = 2k-1 \\ a\,\xi_{2k-1}\cos\xi_{2k} & \ldots j = 2k \\ 0 & \ldots j \neq 2k-1 \text{ oder } 2k, \end{cases} \\ \dfrac{\partial z_k}{\partial \xi_j} = \begin{cases} a & \ldots j = 2\mu+k \\ 0 & \ldots j \neq 2\mu+k. \end{cases} \end{cases}$$

Um ferner die Störungskomponenten der äußeren Kräfte zu bilden, haben wir für unseren speziellen Fall die Wirkung eines homogenen Magnetfeldes (H_x, H_y, H_z) und der elektrischen Kraft $\mathfrak{E}$ einer Lichtwelle auf ein Elektron des Bohrschen Moleküls zu berücksichtigen. Wegen der Größe der sichtbaren Wellenlängen gegenüber dem Atomradius dürfen

wir die elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ für alle Elektronen im Molekül als gleich betrachten; bestimmt sei $\mathfrak{E}$ durch ihre Komponenten

$$(25)\qquad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = E_x e^{i\sigma t}, \\ \mathfrak{E}_y = E_y e^{i\sigma t}, \\ \mathfrak{E}_z = E_z e^{i\sigma t}. \end{cases}$$

Magnetfeld und elektrische Kraft üben nun auf ein $k$tes Ringelektron eine Kraft aus:

$$\mathfrak{K} = -e\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]\right\}$$

oder ausführlicher:

$$(26)\qquad \begin{cases} \mathfrak{K}_{xk} = -e\left\{\mathfrak{E}_x + \frac{1}{c}(\dot{y}_k H_z - \dot{z}_k H_y)\right\}, \\ \mathfrak{K}_{yk} = -e\left\{\mathfrak{E}_y + \frac{1}{c}(\dot{z}_k H_x - \dot{x}_k H_z)\right\}, \\ \mathfrak{K}_{zk} = -e\left\{\mathfrak{E}_z + \frac{1}{c}(\dot{x}_k H_y - \dot{y}_k H_x)\right\}. \end{cases}$$

Für die Kraftkomponenten nach den in (23) eingeführten Störungskoordinaten

$$\mathfrak{K}_j = \sum_1^{\mu}{}_k\left(\mathfrak{K}_{xk}\frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} + \mathfrak{K}_{yk}\frac{\partial y_k}{\partial \xi_j} + \mathfrak{K}_{zk}\frac{\partial z_k}{\partial \xi_j}\right) \qquad j = 1, 2 \ldots N$$

erhalten wir dann unter Benutzung der Gleichungen (24):

$$(26\,a)\qquad \begin{cases} \mathfrak{K}_{2k-1} = a(\mathfrak{K}_{xk}\cos\xi_{2k} + \mathfrak{K}_{yk}\sin\xi_{2k}), \\ \mathfrak{K}_{2k} = a\,\xi_{2k-1}(-\mathfrak{K}_{xk}\sin\xi_{2k} + \mathfrak{K}_{yk}\cos\xi_{2k}), \\ \mathfrak{K}_{2\mu+k} = a\,\mathfrak{K}_{zk}. \end{cases}$$

Die weitere[1]) Rechnung ergibt, wenn wir abkürzend:

$$\alpha + \omega t + 2\pi\frac{k-1}{\mu} = \tau_k$$

setzen und in durchaus konsequenter Weise gegenüber der von erster Ordnung kleinen Größe $\mathfrak{E}$ Ausdrücke von der Form $\mathfrak{E}^2$ und $\frac{a}{c}H\dot{\eta}_j\eta_j$, vernachlässigen:

---

1) Näheres in der Dissertation.

$$
(27)\quad \begin{cases}
\mathfrak{K}_{2k-1} = -ea\Big\{E_x e^{ist}\cos\tau_k + E_y e^{ist}\sin\tau_k \\
\qquad + \frac{a}{c}\big[H_z(\omega+\omega\eta_{2k-1}+\dot\eta_{2k}) + \dot\eta_{2\mu+k}(H_x\sin\tau_k \\
\qquad\qquad - H_y\cos\tau_k)\big]\Big\}, \\
\mathfrak{K}_{2k} = -ea\Big\{-E_x e^{ist}\sin\tau_k + E_y e^{ist}\cos\tau_k \\
\qquad + \frac{a}{c}\big[-H_z\dot\eta_{2k-1} + \dot\eta_{2\mu+k}(H_x\cos\tau_k + H_y\sin\tau_k)\big]\Big\}, \\
\mathfrak{K}_{2\mu+k} = -ea\Big\{E_z e^{ist} + \frac{a}{c}\big[(H_y\cos\tau_k - H_x\sin\tau_k)(\dot\eta_{2k-1}-\omega\eta_{2k}) \\
\qquad - (\omega+\omega\eta_{2k-1}+\dot\eta_{2k})(H_y\sin\tau_k + H_x\cos\tau_k)\big]\Big\}.
\end{cases}
$$

Nun haben wir bereits die säkulare Störung der zur Molekülachse parallelen Kraftkomponente des magnetischen Feldes gesondert berücksichtigt und H_z zu den das stationäre System definierenden Kräften gezählt. Wir müssen also nach den allgemeinen Betrachtungen von § 3 und der dort eingeführten Bezeichnungsweise — H_z besitzt kein Potential im gewöhnlichen Sinne — die Kraftkomponenten $\mathfrak{K}_j$ zerlegen in

$$
(27a)\qquad \mathfrak{K}_j = \mathfrak{P}_j + \mathfrak{F}_j\,.
$$

Hier bedeutet dann

$$
(28)\quad \begin{cases}
\mathfrak{P}_{2k-1} = -\frac{ea^2}{c}H_z(\omega+\omega\eta_{2k-1}+\dot\eta_{2k}), \\
\mathfrak{P}_{2k} = +\frac{ea^2}{c}H_z\cdot\dot\eta_{2k-1}, \\
\mathfrak{P}_{2\mu+k} = 0\,.
\end{cases}
$$

Daraus entnehmen wir durch Vergleich mit (9):

$$
(28a)\quad \begin{cases}
P_{j_0} = -\frac{ea^2\omega}{c}H_z \text{ für } j = 2k-1;\ \text{sonst} = 0, \\
P_{ji} = -\frac{ea^2\omega}{c}H_z \text{ für } j = 2k-1,\ i = 2k-1;\ \text{sonst} = 0, \\
P_j^{(6)} = \mp\frac{ea^2}{c}H_z \text{ für } \begin{cases} j = 2k-1 & i = 2k \text{ bzw.} \\ j = 2k & i = 2k-1\,. \end{cases}
\end{cases}
$$

Für die störenden äußeren Kräfte $\mathfrak{F}_j$ erhalten wir, wenn wir noch berücksichtigen

$$\cos \tau_k = \frac{e^{i\left(\alpha+\omega t+2\pi\frac{k-1}{\mu}\right)} + e^{-i\left(\alpha+\omega t+2\pi\frac{k-1}{\mu}\right)}}{2}$$

$$\sin \tau_k = \frac{e^{i\left(\alpha+\omega t+2\pi\frac{k-1}{\mu}\right)} - e^{-i\left(\alpha+\omega t+2\pi\frac{k-1}{\mu}\right)}}{2i}$$

und unter

$$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{\mu}}$$

eine μte primitive Einheitswurzel verstehen:

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned}
\mathfrak{F}_{2k-1} &= -\frac{ea}{2}\Big\{(E_x+iE_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{i(s-\omega)t} \\
&\qquad + (E_x-iE_y)e^{i\alpha}\varepsilon^{k-1}e^{i(s+\omega)t}\Big\} \\
&\quad + \frac{ea^2}{2c}i\dot{\eta}_{2\mu+k}\Big\{(H_x-iH_y)e^{i\alpha}e^{i\omega t}\varepsilon^{k-1} \\
&\qquad - (H_x+iH_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{-i\omega t}\Big\}, \\
\mathfrak{F}_{2k} &= +\frac{eai}{2}\Big\{(E_x+iE_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{i(s-\omega)t} \\
&\qquad - (E_x-iE_y)e^{i\alpha}\varepsilon^{k-1}e^{i(s+\omega)t}\Big\} \\
&\quad - \frac{ea^2}{2c}\dot{\eta}_{2\mu+k}\Big\{(H_x-iH_y)e^{i\alpha}\varepsilon^{k-1}e^{i\omega t} \\
&\qquad + (H_x+iH_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{-i\omega t}\Big\}, \\
\mathfrak{F}_{2\mu+k} &= -eaE_z e^{ist} \\
&\quad + \frac{ea^2}{2c}(H_x-iH_y)e^{i\alpha}e^{i\omega t}\varepsilon^{k-1}[\omega+\omega\eta_{2k-1} \\
&\qquad + i\omega\eta_{2k}+\dot{\eta}_{2k}-i\dot{\eta}_{2k-1}] \\
&\quad + \frac{ea^2}{2c}(H_x+iH_y)e^{-i\alpha}e^{-i\omega t}\varepsilon^{-(k-1}[\omega+\omega\eta_{2k-1} \\
&\qquad - i\omega\eta_{2k}+\dot{\eta}_{2k}+i\dot{\eta}_{2k-1}].
\end{aligned}\right.$$

In dieser Darstellung erscheint die auf das Molekül auffallende elektrische Welle in drei Bestandteile zerlegt, nämlich in eine lineare, parallel zur Molekülachse gerichtete Komponente, proportional E_z, und in zwei entgegengesetzt rotierende zirkular polarisierte Komponenten, proportional $E_x + iE_y$ und $E_x - iE_y$. Während bei E_z die ursprüngliche Frequenz s durch die Bewegung des Elektronenringes nicht geändert wird, ist, wie leicht einzusehen ist, die im Sinne der Ring-

bewegung drehende Welle $(E_x + iE_y)$ mit einer Frequenz $s - \omega$, die im entgegengesetzten Sinne drehende Welle $(E_x - iE_y)$ mit einer Frequenz $s + \omega$ behaftet.

§ 6. Lagrangesche Funktion für den Elektronenring eines Bohrschen Moleküls; Eigenschaften der Koeffizienten a_{ji} und deren Berechnung.

Nach Gleichung (17) können wir die Störungen der Ringelektronen unter Voraussetzung einer periodischen Form für die störende Kraft darstellen durch $N = 3\mu$ lineare Gleichungen:

$$\sum_1^N {}_i a_{ji}\eta_i = F_{j\nu} e^{i(s-\omega_\nu)t}$$

$$j = 1, 2 \ldots N \cdot (\nu = 1, 2 \ldots n).$$

Es handelt sich nun darum, diese Koeffizienten a_{ji} für unser spezielles Problem kennen zu lernen. Wir definierten sie in Gleichung (12) folgendermaßen:

$$a_{ji} = -B_{ij}p^2 + i(C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(i)})p - (A_{ij} + P_{ji}).$$

Die Werte für P_{ji} und $P_j^{(i)}$ kennen wir bereits; sie sind durch die Formel (28a) gegeben. Unter p haben wir die Frequenz der störenden äußeren Kraft zu verstehen. Um endlich die Koeffizienten A_{ij}, B_{ij}, usw. abzuleiten — sie sind durch die Beziehung (8) festgelegt — ist es nötig, den Ausdruck für die Lagrangesche Funktion des Elektronenringes im gestörten Zustande zu bilden. Wir brauchen jedoch diese etwas umständlichen Rechnungen nicht von neuem durchzuführen, da wir uns dabei auf die Resultate Sommerfelds in der Elster u. Geitel-Festschrift beziehen können.

Die Lagrangesche Funktion setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Elektronen und deren potentieller Energie. Erstere ist gegeben durch:

$$T = \frac{m}{2} \sum_1^\mu {}_k \left\{ \dot{\varrho}_k^2 + \varrho_k^2 \dot{\varphi}_k + \dot{z}_k^2 \right\}.$$

Führen wir unsere Störungskoordinaten η ein und berück-

sichtigen nur die Glieder 2. Ordnung, so bleibt (Sommerfeld I. § 11):

$$(30)\quad \left\{ T = \frac{m}{2} a^2 \sum_1^{\mu} \left\{ \dot{\eta}_{2k-1}^2 + \omega^2 \eta_{2k-1}^2 + \dot{\eta}_{2k}^2 + 4\omega \eta_{2k-1} \dot{\eta}_{2k} + \dot{\eta}_{2\mu+k}^2 \right\} . \right.$$

Wir werden später sehen, daß es ausreicht, die Koeffizienten a_{jl} zu kennen für $j = 1, 2$ und $2\mu + 1$. Demgemäß genügt es, lediglich die potentielle Energie eines ersten Elektrons zu bilden. Sie besteht aus zwei Anteilen U_1 und V_1, die herrühren von der Lage des Elektrons zu den übrigen Elektronen des Ringes bzw. zu den positiven Kernen. Es ist dann:

$$U_1 = \sum_1^{\mu} k e^2 [\varrho_1^2 + \varrho_k^2 - 2\varrho_1 \varrho_k \cos(\varphi_1 - \varphi_k) + (z_1 - z_k)^2]^{-\frac{1}{2}} .$$

Wenn wir wiederum nur Glieder 2. Ordnung in den Störungskoordinaten berücksichtigen, ergibt sich [Sommerfeld I. Gl. (41a)]:

$$(31)\quad \left\{ \begin{aligned} U_1 = \sum_2^{\mu} & \frac{e^2}{16 a \sin \pi \frac{(k-1)}{\mu}} \left\{ \left(3 - \frac{1}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} \right) (\eta_1^2 + \eta_{2k-1}^2) \right. \\ & + \left(3 + \frac{\cos 2\pi \frac{(k-1)}{\mu}}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} \right) 2\eta_1 \eta_{2k-1} + \frac{\cos^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu} + 1}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} (\eta_2 - \eta_{2k})^2 \\ & - 2 \operatorname{ctg} \frac{\pi(k-1)}{\mu} (\eta_1 + \eta_{2k-1})(\eta_2 - \eta_{2k}) \\ & \left. - \frac{1}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} (\eta_{2\mu+1} - \eta_{2\mu+k})^2 \right\} . \end{aligned} \right.$$

Für V_1 finden wir, wenn $d_i = \delta_i a$ den Abstand eines $i$ten Kernes von der Ebene der Ringelektronen bedeutet (Sommerfeld I. § 13):

$$V_1 = -\sum_1^{\mu'} e e_i' [\varrho_1^2 + (d_i - z_1)^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$= -\sum_1^{\mu'} \frac{e e_i'}{a} [(1+\eta_1)^2 + (\delta_i - \eta_{2\mu+1})^2]^{-\frac{1}{2}}.$$

Bei symmetrischer Verteilung der Kerne ergeben die Glieder 2. Ordnung:

$$(32)\quad V_1 = -\frac{e^2}{2a}\left\{\sum_1^{\mu'} \frac{e_i'}{2a} \frac{2-\delta_i^2}{(1+\delta_i^2)^{\frac{3}{2}}} \eta_1^2 + \sum_1^{\mu'} \frac{e_i'}{e} \frac{2\delta_i^2 - 1}{(1+\delta_i^2)^{\frac{5}{2}}} \eta_{2\mu+1}^2\right\}.$$

Aus (30), (31) und (32) ersehen wir, daß in dem Ausdrucke für die Lagrangesche Funktion keine Koeffizienten A_{ij}, B_{ij} usw. auftreten, für welche

$$i < 2\mu + 1; \quad j > 2\mu + 1$$

oder

$$i > 2\mu + 1; \quad j < 2\mu + 1.$$

Daraus und aus Beziehung (28a) folgt, daß das Schema der a_{ji} folgendermaßen in zwei Gruppen zerfällt:

a_{11}	a_{12}	.	$a_{1,2\mu}$	0	.	.	.	0
a_{21}	a_{22}	.	$a_{2,2\mu}$	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
$a_{2\mu,1}$	$a_{2\mu,2}$	.	$a_{2\mu,2\mu}$	0	.	.	.	0
0	.	.	0	$a_{2\mu+1,2\mu+1}$				$a_{2\mu+1,3\mu}$
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
0	.	.	0	$a_{3\mu,2\mu+1}$				$a_{3\mu,3\mu}$

Nun ist in unserem Elektronenring jedes Elektron gleichberechtigt, und es müssen also durch zyklische Vertauschung die Bewegungsgleichungen für die μ Elektronen ineinander übergeführt werden können. Dementsprechend wird das System der a_{ji} durch ein ihm äquivalentes ersetzt werden können, nämlich durch:

$$
\begin{array}{cccccccccc}
a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & \dots & a_{2\mu} & 0 & \dots & 0 \\
b_{2\mu} & b_1 & b_2 & b_3 & \dots & b_{2\mu-1} & 0 & \dots & 0 \\
a_{2\mu-1} & a_{2\mu} & a_1 & a_2 & \dots & a_{2\mu-2} & 0 & \dots & 0 \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & 0 \\
b_2 & b_3 & \dots & \dots & \dots & b_1 & 0 & \dots & 0 \\
0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & c_1 & c_2 & c_\mu \\
0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & c_\mu & c_1 & c_{\mu-1} \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & c_2 & \dots & c_1
\end{array}
$$

Nach dieser neuen Bezeichnungsweise[1]) gilt offenbar:

$$
(33)\quad
\begin{cases}
a_1 = a_{11} & = a_{33} & = a_{55} & \dots \\
a_2 = a_{12} & = a_{34} & = a_{56} & \dots \\
b_{2\mu} = a_{21} & = a_{43} & = & \dots \\
b_1 = a_{22} & = a_{44} & = & \dots \\
c_1 = a_{2\mu+1,\,2\mu+1} & = a_{2\mu+2,\,2\mu+2} & = & \dots \\
c_2 = a_{2\mu+1,\,2\mu+2} & = a_{2\mu+2,\,2\mu+3} & = & \dots
\end{cases}
$$

Machen wir davon Gebrauch und vergleichen die Formeln (30), (31) und (32) mit (12) und dem Ausdrucke (8) für die Lagrangesche Funktion, so erhalten wir als Beiträge für unsere a_ν nach den Rechnungen Sommerfelds:

Beitrag von T (Sommerfeld I. § 11):

$$
(30a)\quad
\begin{cases}
\text{zu} & a_1 & a_2 & a_3 \dots a_{2\mu} \\
& m a^2(-p^2-\omega^2 & -2i\omega p & 0 \quad 0) \\
\text{zu} & b_1 & b_2 \quad b_3 \dots b_{2\mu} & \\
& m a^2(-p^2 & 0 \quad 0 \quad +2i\omega p) & \\
\text{zu} & c_1 & c_2 \dots \dots c_\mu & \\
& m a^2(-p^2 & 0 \qquad 0) &
\end{cases}
$$

Beitrag von U (Sommerfeld I. § 12):

---

1) Sie stimmt genau überein mit derjenigen bei Sommerfeld I. (Gleichungen (30).)

$$
(31a)\left\{
\begin{array}{l}
\text{zu} \qquad a_1 \qquad\qquad a_2 \qquad\qquad a_3 \qquad\qquad a_4 \\
\dfrac{e^2}{8a}\left(\displaystyle\sum_1^{\mu-1}{}_k \dfrac{2-\operatorname{ctg}^2\frac{\pi k}{\mu}}{\sin\frac{\pi k}{\mu}};\quad -\sum_k \dfrac{\operatorname{ctg}\frac{\pi k}{\mu}}{\sin\frac{\pi k}{\mu}};\quad \dfrac{2+\operatorname{ctg}^2\frac{\pi}{\mu}}{\sin\frac{\pi}{\mu}};\quad \dfrac{\operatorname{ctg}\frac{\pi}{\mu}}{\sin\frac{\pi}{\mu}};\right. \\
\qquad\qquad a_5 \quad \cdots\cdots \quad a_{2\mu} \\
\qquad\qquad \left.\dfrac{2+\operatorname{ctg}^2\frac{2\pi}{\mu}}{\sin^2\frac{2\pi}{\mu}};\quad \dfrac{\operatorname{ctg}\frac{\mu-1}{\mu}\pi}{\sin\frac{\mu-1}{\mu}\pi}\right); \\
\text{zu} \qquad b_1 \qquad\qquad b_2 \qquad\qquad b_3 \qquad\qquad b_4 \\
\dfrac{e^2}{8a}\left(\displaystyle\sum_1^{\mu-1}{}_k \dfrac{1+\cos^2\frac{\pi k}{\mu}}{\sin^3\frac{\pi k}{\mu}};\quad -\dfrac{\operatorname{ctg}\frac{\pi}{\mu}}{\sin\frac{\pi}{\mu}};\quad -\dfrac{1+\cos^2\frac{\pi}{\mu}}{\sin^3\frac{\pi}{\mu}};\quad -\dfrac{\operatorname{ctg}\frac{2\pi}{\mu}}{\sin\frac{2\pi}{\mu}};\right. \\
\qquad\qquad b_5 \quad \cdots\cdots \quad b_{2\mu} \\
\qquad\qquad \left.-\dfrac{1+\cos^2\frac{2\pi}{\mu}}{\sin^3\frac{2\pi}{\mu}};\quad -\sum_k \dfrac{\operatorname{ctg}\frac{\pi k}{\mu}}{\sin\frac{\pi k}{\mu}}\right); \\
\text{zu} \qquad c_1 \qquad\qquad c_2 \qquad\qquad c_3 \qquad\qquad c_4 \quad \cdots \quad c_\mu \\
\dfrac{e^2}{8a}\left(-\displaystyle\sum_1^{\mu-1}{}_k \dfrac{1}{\sin^3\frac{\pi k}{\mu}};\quad \dfrac{1}{\sin^3\frac{\pi}{\mu}};\quad \dfrac{1}{\sin^3\frac{2\pi}{\mu}};\quad \dfrac{1}{\sin^3\frac{3\pi}{\mu}};\quad \dfrac{1}{\sin^3\frac{\mu-1}{\mu}\pi}\right).
\end{array}
\right.
$$

Beitrag von V (Sommerfeld I. § 13):

$$
\begin{array}{lll}
\text{zu} & a_1 & c_1 \\
(32a) & -\dfrac{e^2}{8a}\displaystyle\sum_1^{\mu'}{}_i \dfrac{e_i'}{e}\,\dfrac{2-\delta_i^2}{(1+\delta_i^2)^{\frac{5}{2}}}; & -\dfrac{e^2}{a}\displaystyle\sum_1^{\mu'}{}_i \dfrac{e_i'}{e}\,\dfrac{2\delta_i^2-1}{(1+\delta_i^2)^{\frac{5}{2}}}.
\end{array}
$$

Hier haben wir endlich auch die magnetische Kraft H_z zu berücksichtigen, die wir in die Kraftkomponente $\mathfrak{P}_j$ aufgenommen haben. Es beträgt nach (28a) und (12) der Beitrag von $\mathfrak{P}_j$ zu

$$
(28b)\left\{
\begin{array}{l}
\qquad\qquad a_1 \qquad\qquad a_2 \qquad\qquad b_{2\mu} \\
\qquad\qquad \dfrac{e a^2 \omega H_z}{c} \qquad \dfrac{i p e a^2 H_z}{c} \qquad -\dfrac{i p e a^2 H_z}{c} \\
\text{oder} \\
2 m a^2 \omega^2 \left(\dfrac{e H_z}{2 c m \omega} \quad + \dfrac{i p}{\omega}\,\dfrac{e H_z}{2 c m \omega} \quad - \dfrac{i p}{\omega}\,\dfrac{e H_z}{2 c m \omega}\right.
\end{array}
\right.
$$

In den Ausdrücken für U und V kann statt e^2/a geschrieben werden $ma^2\omega\varrho$, wobei

$$\varrho = \frac{e^2}{m a^3 \omega^2}$$

eine unbenannte Größe von der Ordnung Eins bedeutet. Für die Koeffizienten a_{ji}, a_i, b_i, c_i, ebenso für A_{ji}, $B_{ji}p^2$ usw., folgt daraus als gemeinsame Größenordnung $ma^2\omega^2$; wir werden davon in den folgenden Abschnitten Gebrauch machen.

§ 7. Die Störungsgleichungen unseres Problems; Anwendung auf den speziellen Fall, daß keine störenden elektrischen Kräfte vorhanden sind.

Nach Gleichung (15) und (29) lauten die Störungsgleichungen für unsere Ringelektronen unter dem Einflusse eines homogenen Magnetfeldes und der elektrischen Kräfte einer Lichtwelle:

$$L \text{ (Linke Seite)} = R \text{ (Rechte Seite)}.$$

Dabei bedeutet für $j = 2k-1$:

$$(34)\quad \begin{cases} L = \sum_1^{2\mu} [B_{ij}\ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(0)})\dot{\eta}_i - (A_{ij} + P_{ij})\eta_i], \\ R = -\frac{ea}{2}\Big\{(E_x + iE_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{i(s-\omega)t} \\ \qquad + (E_x - iE_y)e^{i\alpha}\varepsilon^{k-1}e^{i(s+\omega)t}\Big\} \\ \quad + \frac{ea^2}{2c}i\dot{\eta}_{2\mu+k}\Big\{(H_x - iH_y)e^{i\alpha}\varepsilon^{k-1}e^{i\omega t} \\ \qquad - (H_x + iH_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{-i\omega t}\Big\}, \end{cases}$$

für $j = 2k$:

$$(34a)\quad \begin{cases} L = \sum_1^{2\mu} [B_{ij}\ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(0)})\dot{\eta}_i - (A_{ij} + P_{ij})\eta_i], \\ R = \frac{eai}{2}\Big\{(E_x + iE_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{i(s-\omega)t} \\ \qquad - (E_x - iE_y)e^{i\alpha}\varepsilon^{k-1}e^{i(s+\omega)t}\Big\} \\ \quad - \frac{ea^2}{2c}\dot{\eta}_{2\mu+k}\Big\{(H_x - iH_y)e^{i\alpha}\varepsilon^{k-1}e^{i\omega t} \\ \qquad + (H_x + iH_y)e^{-i\alpha}\varepsilon^{-(k-1)}e^{-i\omega t}\Big\}; \end{cases}$$

für $j = 2\mu + k$:

$$(34b)\quad \begin{cases} L = \sum_{2\mu+1}^{3\mu} [B_{ij}\,\ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(i)})\,\dot{\eta}_i - (A_{ij} + P_{ij})\,\eta_i], \\ R = -e\,a\,E_x\,e^{i\omega t} + \frac{e\,a^2}{2c}\Big\{(H_x - i\,H_y)\,e^{i\alpha}\,e^{i\omega t}\,\varepsilon^{k-1} \\ \qquad [\omega + \omega\,\eta_{2k-1} + i\,\omega\,\eta_{2k} + \dot{\eta}_{2k} - i\,\dot{\eta}_{2k-1}]\Big\} \\ \quad + \frac{e\,a^2}{2c}\Big\{(H_x + i\,H_y)\,e^{-i\alpha}\,e^{-i\omega t}\,\varepsilon^{-(k-1)} \\ \qquad [\omega + \omega\,\eta_{2k-1} - i\,\omega\,\eta_{2k} + \dot{\eta}_{2k} + i\,\dot{\eta}_{2k-1}]\Big\}. \end{cases}$$

Da wir auf eine strenge Lösung dieses Gleichungssystems selbstverständlich verzichten müssen, suchen wir ihm durch ein sukzessives Näherungsverfahren gerecht zu werden; es liegt dies auch ganz im Rahmen unserer bisherigen Betrachtungsweise. Maßgebend soll für uns dabei auch der Gesichtspunkt sein, Störungen nur insoweit abzuleiten, als es für die Bildung des elektrischen Momentes notwendig ist.

Wir machen von den Gleichungen (34) zunächst Gebrauch für den Fall, daß keine äußeren elektrischen Kräfte vorhanden sind ($E_x = E_y = E_z = 0$); wir erhalten dann die Bewegung der Ringelektronen eines Bohrschen Moleküls, das außer einer zur Molekülachse parallelen magnetischen Kraft auch durch eine hierzu senkrechte beeinflußt wird. Sukzessive vorgehend, setzen wir fürs erste die äquatorialen Störungen η_{k2-1} und η_{2k} gleich Null und berechnen aus (34b) die axialen Störungen $\eta_{2\mu+k}$. Ihre Größenordnung entnehmen wir durch Vergleich der Ausdrücke links und rechts; unter Berücksichtigung der Resultate des vorigen Abschnittes für die Koeffizienten A_{ij} usw., ergibt sich die Ordnung von $\eta_{2\mu+k}$ zu:

$$m\,a^2\,\omega^2\,\eta_{2\mu+k} \sim \frac{e\,a^2}{c}\,H \cdot \omega\,.$$

Nun erinnern wir uns der in Gleichung (4) eingeführten dimensionslosen Zahl

$$\tau = \frac{e\,H}{2\,e\,m\,\omega_0} \ll 1\,.$$

Unter Vernachlässigung von τ^2 gegenüber Eins — dies

war bereits unser Standpunkt in § 2 — erhalten wir die folgenden Größenordnungen:

$$\eta_{2\mu+k} \sim \frac{eH}{cm\omega} \sim r\,,$$

$$\dot{\eta}_{2\mu+k} \sim \omega\,\eta_{2\mu+k} \sim \omega r\,.$$

Mit dem Auftreten von $\dot{\eta}_{2\mu+k}$ sind nach (34) und (34a) notwendig auch äquatoriale Störungen verbunden; diese sind aber bei Zugrundelegung der soeben für $\dot{\eta}_{2\mu+k}$ gefundenen Größenordnung klein von der Ordnung r^2 und müssen daher vernachlässigt werden.

Von den allein in Betracht kommenden axialen Kraftkomponenten, die sich als Summe zweier Exponentialglieder darstellen, berücksichtigen wir nach (17) zunächst nur den ersten Term von der Form

$$\frac{ea^2}{2c}(H_x - iH_y)\,\omega\, e^{ia}\,\varepsilon^{k-1}\,e^{i\omega t}\,.$$

Entsprechend dieser äußeren Anregung, die für ein k^{tes} und $(k+1)$tes Elektron sich lediglich um den Phasenfaktor ε^{+1} unterscheidet, wird für die zugehörigen Schwingungen gelten:

$$\eta_{2\mu+1} = \varepsilon^{-1}\eta_{2\mu+2} = \varepsilon^{-2}\eta_{2\mu+3} = \quad . \quad . \quad . \quad \varepsilon^{-(\mu-1)}\eta_{3\mu}\,.$$

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = \quad . \quad . \quad . \quad = \eta_{2\mu-1} = \eta_{2\mu} = 0\,.$$

Welches elektrische Moment wird dadurch hervorgerufen? Nach den Gleichungen (22) und (24) erhalten wir allgemein für das elektrische Moment unseres Elektronenringes im Falle einer Störung, wenn wir noch Exponentialfunktionen einführen an Stelle der trigonometrischen:

$$(35)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -\dfrac{ea}{2}\displaystyle\sum_1^{\mu}{}_k \Big\{ e^{i(a+\omega t)}\,\varepsilon^{k-1}(\eta_{2k-1} + i\eta_{2k}) \\ \qquad\qquad + e^{-i(a+\omega t)}\,\varepsilon^{-(k-1)}(\eta_{2k-1} - i\eta_{2k})\Big\}\,, \\ \mathfrak{M}_y = \dfrac{eai}{2}\displaystyle\sum_1^{\mu}{}_k \Big\{ e^{i(a+\omega t)}\,\varepsilon^{k-1}(\eta_{2k-1} + i\eta_{2k}) \\ \qquad\qquad - e^{-i(a+\omega t)}\,\varepsilon^{-(k-1)}(\eta_{2k-1} - i\eta_{2k})\Big\}\,, \\ \mathfrak{M}_z = -ea\displaystyle\sum_1^{\mu}{}_k \eta_{2\mu+k}\,. \end{cases}$$

Für unseren speziellen Fall entnehmen wir daraus:

$$\mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_y = 0 .$$

$$\mathfrak{M}_z = -ea \sum_1^{\mu} \eta_{2\mu+k} = -ea\,\eta_{2\mu+1}(1 + \varepsilon + \varepsilon^2 + \ldots \varepsilon^{\mu-1}) = 0.$$

$\mathfrak{M}_z$ verschwindet, weil die Summe von μ aufeinanderfolgenden Potenzen einer primitiven μten Einheitswurzel gleich Null ist.

Ganz analog wird der zweite Term der axialen Kraftkomponente

$$\frac{ea^2}{2c}(H_x + iH_y)\,\omega\, e^{-ia}\, \varepsilon^{-(k-1)}\, e^{-i\omega t}$$

— jetzt ist die äußere Anregung für zwei benachbarte Elektronen um den Phasenfaktor ε^{-1} verschieden — eine Schwingung verursachen:

$$\eta_{2\mu+1} = \varepsilon\,\eta_{2\mu+2} = \varepsilon^2\,\eta_{2\mu+3} = \ldots \varepsilon^{\mu-1}\,\eta_{3\mu}$$
$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = \ldots = \eta_{2\mu-1} = \eta_{2\mu} = 0 .$$

Wiederum ergibt sich nach (36) ein elektrisches Moment:

$$\mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_y = 0$$
$$\mathfrak{M}_z = -ea\,\eta_{2\mu+1}(1 + \varepsilon^{-1} + \varepsilon^{-2} + \ldots \varepsilon^{-(\mu-1)}) = 0 .$$

Solange also keine störenden elektrischen Kräfte vorhanden sind, wird bei Vernachlässigung von r^2 gegenüber Eins ein homogenes Magnetfeld an einem allgemein orientierten symmetrischen Molekül kein elektrisches Moment hervorrufen.

§ 8. Auflösung der Störungsgleichungen für den allgemeinen Fall der Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes und elektrischer Kräfte auf das Molekül.

Wir gehen nun über zur Auflösung der Störungsgleichungen für unser eigentliches Problem, nach welchem außer einem homogenen Magnetfelde auch die elektrischen Kräfte einer Lichtwelle die Elektronenbahnen im Moleküle stören. Entsprechend unserer Zerlegung der Lichtwelle in zwei entgegengesetzt drehende, zirkular polarisierte und eine lineare Komponente, stellen wir den Einfluß dieser einzelnen Bestandteile gesondert fest. Die Gesamtwirkung der auffallenden Welle gewinnen wir dann durch Superposition der Wirkungen ihrer Komponenten.

I. Fall. — Störung der Elektronenbahnen durch die im Sinne der Ringbewegung drehenden, zirkular polarisierten Welle $(E_x + iE_y)\,e^{i(\varepsilon-\omega)t}$. $(E_x - iE_y = E_z = 0)$.

Wir denken uns die Störungen wieder sukzessive auseinander hervorgehend. Die elektrische Anregung wird nur äquatoriale Veränderungen in den Bahnen der Elektronen hervorrufen, die wir den Gleichungen (34) und (34a) entnehmen, indem wir zunächst $\eta_{2\mu+k} = \dot{\eta}_{2\mu+k} = 0$ setzen. Infolge H_x und H_y geben diese äquatorialen Störungen dann Veranlassung zu axialen Kräften von der Größenordnung $eaE \,.\, r$. Gegenüber der elektrischen Anregung von der Ordnung eaE dürfen letztere und die zugehörigen axialen Schwingungen nicht vernachlässigt werden; dagegen sind dadurch weiter bedingte äquatoriale Kräfte bereits von der Ordnung $eaE \,.\, r^2$ und kommen nicht mehr in Betracht. Es besteht demnach für diesen Fall eine Koppelung zwischen äquatorialen und axialen Schwingungen, und zwar vermittelst der magnetischen Kraftkomponenten H_x und H_y.

Unter Berücksichtigung von (17) nehmen nun die Gleichungen (34) und (34a) für die radialen und azimutalen Störungen die Form an:

$$(36)\quad \begin{cases} \sum_1^{2\mu} i\, a_{2k-1,i}\, \eta_i = -\dfrac{\varepsilon a}{2}(E_x + iE_y)\, e^{-i\alpha}\, \varepsilon^{-(k-1)}\, e^{i(\varepsilon-\omega)t} \\ \sum_1^{2\mu} i\, a_{2k,i}\, \eta_i = \dfrac{\varepsilon a\, i}{2}(E_x + iE_y)\, e^{-i\alpha}\, \varepsilon^{-(k-1)}\, e^{i(\varepsilon-\omega)t} \\ k = 1, 2 \ldots \mu. \end{cases}$$

Für zwei aufeinanderfolgende Elektronen unterscheidet sich die elektrische Anregung nur um einen Phasenfaktor ε^{-1}, und es werden darum die äquatorialen Schwingungen in folgendem Zusammenhange stehen:

$$\eta_1 = \varepsilon\,\eta_3 = \varepsilon^2\eta_5 = \ldots = \varepsilon^{\mu-1}\eta_{2\mu-1}$$

$$\eta_2 = \varepsilon\,\eta_4 = \varepsilon^2\eta_6 = \ldots = \varepsilon^{\mu-1}\eta_{2\mu}\,.$$

Ersetzen wir nun die Koeffizienten a_{ji} durch die einfachere Bezeichnungsweise der a_i und b_i, die wir durch die Beziehungen (33) eingeführt haben, so erhält man für $k = 1$ aus dem System (36):

$$(36a)\quad \begin{cases} u_1\eta_1 + u_2\eta_2 = -\dfrac{ea}{2}(E_x + iE_y)e^{i(\varepsilon-\omega)t}e^{-ia}, \\ \varepsilon^{-1}v_2\eta_1 + v_1\eta_2 = \dfrac{iae}{2}(E_x + iE_y)e^{i(\varepsilon-\omega)t}e^{-ia}. \end{cases}$$

Dabei gelten offenbar folgende Abkürzungen:

$$(37)\quad \begin{cases} u_1 = a_1 + \varepsilon^{-1}a_3 + \ldots + \varepsilon^{-(\mu-1)}a_{2\mu-1}, \\ u_2 = a_2 + \varepsilon^{-1}a_4 + \ldots + \varepsilon^{-(\mu-1)}a_{2\mu}, \\ v_1 = b_1 + \varepsilon^{-1}b_3 + \ldots + \varepsilon^{-(\mu-1)}b_{2\mu-1}, \\ v_2 = b_2 + \varepsilon^{-1}b_4 + \ldots + \varepsilon^{-(\mu-1)}b_{2\mu}. \end{cases}$$

Die Auflösung der linearen Gleichungen (36a) ergibt:

$$(38)\quad \begin{cases} \eta_1 = \ldots = \varepsilon^{k-1}\eta_{2k-1} = \ldots = \alpha_1 e^{i(\varepsilon-\omega)t}e^{-ia}, \\ \eta_2 = \ldots = \varepsilon^{k-1}\eta_{2k} = \ldots = \alpha_2 e^{i(\varepsilon-\omega)t}e^{-ia}, \\ \alpha_1 = -\dfrac{ea}{2}\dfrac{v_1 + iu_2}{u_1v_1 - \varepsilon^{-1}u_2v_2}(E_x + iE_y), \\ \alpha_2 = +\dfrac{iea}{2}\dfrac{u_1 - i\varepsilon^{-1}v_2}{u_1v_1 - \varepsilon^{-1}u_2v_2}(E_x + iE_y). \end{cases}$$

Wir stellen noch folgende Größenordnung fest

$$\eta_{2k-1} \sim \eta_{2k} \sim \frac{eaE}{ma^2\omega^2},$$

$$\dot\eta_{2k-1} \sim \dot\eta_{2k} \sim \omega\eta_{2k-1} \sim \frac{eaE}{ma^2\omega}$$

und bilden sodann nach (34b) die infolge der äquatorialen Störungen hervorgerufene axiale Kraftkomponente für ein $k$tes Elektron:

$$\mathfrak{F}_{2\mu+k} = \frac{ea^2}{2c}\Big\{(H_x - iH_y)e^{ia}e^{i\omega t}\varepsilon^{k-1}(\omega\eta_{2k-1} + i\omega\eta_{2k} + \dot\eta_{2k} - i\dot\eta_{2k-1}) + (H_x + iH_y)e^{-ia}e^{-i\omega t}\varepsilon^{-(k-1)}(\omega\eta_{2k-1} - i\omega\eta_{2k} + \dot\eta_{2k} + i\dot\eta_{2k-1})\Big\}.$$

Wie bereits bemerkt wurde, ist die Ordnung dieser axialen Kraft:

$$\mathfrak{F}_{2\mu+k} \sim \frac{ea^2}{c}H\omega\eta_{2k} \sim reaE.$$

Die weitere Ausrechnung ergibt, wenn man $\mathfrak{F}_{2\mu+k}$ auf die in Beziehung (16) vorausgesetzte Form ($\mathfrak{F}_j = \sum F_{j\nu}e^{i(\varepsilon-\omega_\nu)t}$) bringt:

$$F_{2\mu+k,1}\, e^{i(s-\omega_1)t} = \frac{e\,a^2}{2c}(H_x - iH_y)\, s(\alpha_1 + i\alpha_2)\, e^{ist} (\omega_1 = 0),$$

$$F_{2\mu+k,2}\, e^{i(s-\omega_2)t}$$

$$= \frac{e\,a^2}{2c}(H_x + iH_y)\, e^{-2ia}(\alpha_1 - i\alpha_2)(2\omega - s)\, \varepsilon^{-2(k-1)}\, e^{i(s-2\omega)t}$$

$$(\omega_2 = 2\omega).$$

Dieser zweifachen Anregung mit verschiedener Frequenz entsprechend wird die axiale Schwingung in zwei Komponenten zu zerlegen sein:

$$\eta_{2\mu+k} = \eta^{(1)}_{2\mu+k} + \eta^{(2)}_{2\mu+k}.$$

Für die erste Komponente ergeben die Störungsgleichungen (34b) wieder unter Benutzung von (17):

$$(39)\quad \begin{cases} \sum_{2\mu+1}^{3\mu} i\, a_{2\mu+k,i}\, \eta^{(1)}_i = \frac{e\,a^2}{2c}(H_x - iH_y)\, s(\alpha_1 + i\alpha_2)\, e^{ist}, \\ k = 1, 2 \ldots \mu. \end{cases}$$

Hier ist die Anregung $F_{2\mu+k,1}$ für alle Elektronen dieselbe; es werden also auch die zugehörigen Schwingungen sämtlich einander gleich sein:

$$\eta^{(1)}_{2\mu+1} = \ldots \eta^{(1)}_{2\mu+k} = \ldots \eta^{(1)}_{3\mu}.$$

Führen wir noch mit Hilfe der Beziehungen (33) die Koeffizienten c_i ein, so folgt aus dem System (39) die einfache Gleichung:

$$(39a)\quad \sum_1^{\mu} c_\nu\, \eta^{(1)}_{2\mu+1} = \frac{e\,a^2}{2c} \cdot s(\alpha_1 + i\alpha_2)(H_x - iH_y)\, e^{ist},$$

und daraus:

$$(40)\quad \begin{cases} \eta^{(1)}_{2\mu+1} = \ldots \eta^{(1)}_{2\mu+k} = \ldots \eta^{(1)}_{3\mu} = \alpha_3\, e^{ist}, \\ \alpha_3 = \frac{e\,a^2}{2c}\, s\, \frac{(\alpha_1 + i\alpha_2)(H_x - iH_y)}{\sum_1^{\mu} c_\nu}. \end{cases}$$

Für die zweite Komponente der axialen Schwingung $F_{2\mu+k,2}$ gilt dagegen:

$$\eta^{(2)}_{2\mu+1} = \varepsilon^2\, \eta^{(2)}_{2\mu+2} = \varepsilon^4\, \eta^{(2)}_{2\mu+3} = \ldots = \varepsilon^{2(\mu-1)}\, \eta_{3\mu},$$

und man erhält an Stelle von (39a) und (40) in ganz analoger Weise:

$$(41)\quad \begin{cases} \eta^{(2)}_{2\mu+1} \sum_1^{\mu} \varepsilon^{2\nu} c_\nu = F_{2\mu+k,2}\, e^{i(s-2\omega)t}, \\ \eta^{(2)}_{2\mu+1} = \ldots = \varepsilon^{2(k-1)} \eta^{(2)}_{2\mu+k} = \ldots = \alpha_4\, e^{i(s-2\omega)t} e^{-2ia}, \\ \alpha_4 = \dfrac{e a^3}{2\varrho} \dfrac{(H_x + i H_y)(\alpha_1 - i\alpha_2)(2\omega - s)}{\sum_1^{\mu} \varepsilon^{2\nu} c_\nu}. \end{cases}$$

Die Größenordnung der axialen Schwingungen $\eta^{(1)}_{2\mu+k}$ und $\eta^{(2)}_{2\mu+k}$ findet man übereinstimmend mit $r \dfrac{e a E}{m a^2 \omega^2}$; die daraus wieder folgenden äquatorialen Kräfte sind dann nach (34a) bereits von der zu vernachlässigenden Ordnung $eaE \,.\, r^2$.

Wir bilden sogleich das elektrische Moment, das durch unsere erste zirkulare Partialwelle erzeugt wird. In Gleichung (35) haben wir allgemein den Ausdruck für das elektrische Moment eines Elektronenringes aufgestellt und wir können daraus für unseren ersten Fall entnehmen:

$$(42)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{x1} = -\dfrac{e a}{2} \Big\{ \mu (\eta_1 + i\eta_2) e^{i(a+\omega t)} \\ \qquad\qquad + (\eta_1 - i\eta_2) e^{-i(a+\omega t)} \sum_0^{\mu-1} \dfrac{1}{\varepsilon^{2\nu}} \Big\}, \\ \mathfrak{M}_{y1} = +\dfrac{e a i}{2} \Big\{ \mu (\eta_1 + i\eta_2) e^{i(a+\omega t)} \\ \qquad\qquad - (\eta_1 - i\eta_2) e^{-i(a+\omega t)} \sum_0^{\mu-1} \dfrac{1}{\varepsilon^{2\nu}} \Big\}, \\ \mathfrak{M}_{z1} = -e a \mu \eta^{(1)}_{2\mu+1} - e a \eta^{(2)}_{2\mu+1} \sum_0^{\mu-1} \dfrac{1}{\varepsilon^{2\nu}} \Big\}, \end{cases}$$

oder indem wir die Störungswerte für ein erstes Elektron einsetzen:

$$(42a)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{x1} = -\dfrac{e a}{2} e^{i(s-\omega)t} \Big\{ (\alpha_1 + i\alpha_2) \mu e^{i\omega t} \\ \qquad\qquad + (\alpha_1 - i\alpha_2) e^{-2ia} e^{-i\omega t} \sum_0^{\mu-1} \dfrac{1}{\varepsilon^{2\nu}} \Big\}, \end{cases}$$

$$(42a)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{y1} = \dfrac{e\,a\,i}{2}\, e^{i(s-\omega)t}\Big\{(\alpha_1 + i\alpha_2)\,\mu\, e^{i\omega t} \\ \qquad\qquad - (\alpha_1 - i\alpha_2)\, e^{-2i\alpha}\, e^{-i\omega t} \sum_0^{\mu-1} \dfrac{1}{e^{2\nu}}, \\ \mathfrak{M}_{z1} = -\,e\,a\,\mu\,\alpha_3\, e^{i s t} - e\,a\,\alpha_4\, e^{-2i\alpha}\, e^{i(s-2\omega)t} \sum_0^{\mu-1} \dfrac{1}{e^{2\nu}} \Big\}. \end{cases}$$

Mitteln wir über alle Werte a — a bedeute die Phase eines ersten Elektrons zur Zeit $t = 0$ —, so ergibt unsere erste Partialwelle einen Beitrag für das elektrische Moment:

$$(43)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{x1} = -\dfrac{e\,a}{2}\,\mu\, e^{i s t}(\alpha_1 + i\alpha_2), \\ \mathfrak{M}_{y1} = +\dfrac{e\,a\,i}{2}\,\mu\, e^{i s t}(\alpha_1 + i\alpha_2), \\ \mathfrak{M}_{z1} = -\,e\,a\,\mu\, e^{i s t}\,\alpha_3. \end{cases}$$

Es sei noch bemerkt, daß die erzwungene Frequenz p in den Ausdrücken u_1, v_1, u_2, v_2 gleich $(s - \omega)$, in der Summe Σc_ν dagegen gleich s zu setzen ist.

II. Fall. — Störung der Elektronenbahnen durch die im entgegengesetzten Sinne der Ringbewegung drehende, zirkularpolarisierte Welle $(E_x - i\,E_y)\, e^{i(s+\omega)t}$. $(E_x + i\,E_y = E_z = 0)$.

Wiederum kommen die „magnetischen Terme" auf den rechten Seiten der Gleichungen (84) nur für die axialen Schwingungen in Betracht. Gehen wir genau in derselben Weise vor wie im ersten Falle, so erhalten wir die äquatorialen Störungen aus dem linearen System:

$$(44)\quad \begin{cases} \sum_1^{2\mu} a_{2k-1,i}\,\eta_i = -\dfrac{e\,a}{2}(E_x - i\,E_y)\, e^{+i\alpha\, g^{(k-1)}}\, e^{i(s+\omega)t}, \\ \sum_1^{2\mu} a_{2k,i}\,\eta_i = -\dfrac{e\,a\,i}{2}(E_x - i\,E_y)\, e^{+i\alpha\, g^{(k-1)}}\, e^{i(s+\omega)t}, \\ \qquad\qquad k = 1, 2 \ldots \mu. \end{cases}$$

Wieder sind die Schwingungen nicht voneinander unabhängig; aus dem Ausdrucke für die äquatorialen Kraftkomponenten eines $k$ten Elektrons entnehmen wir diesmal folgenden Zusammenhang:

$$\eta_1 = \varepsilon^{-1}\eta_3 = \varepsilon^{-2}\eta_5 = \ldots = \varepsilon^{-(\mu-1)}\eta_{2\mu-1},$$
$$\eta_2 = \varepsilon^{-1}\eta_4 = \varepsilon^{-2}\eta_6 = \ldots = \varepsilon^{-(\mu-1)}\eta_{2\mu}.$$

Bei Einführung der Koeffizienten a_i und b_i folgen dann aus (44) für η_1 und η_2 ($k=1$) die Bestimmungsgleichungen:

$$(44a)\quad \begin{cases} u_1'\eta_1 + u_2'\eta_2 = -\frac{e\,a}{2}(E_x - iE_y)\,e^{ia}\,e^{i(s+\omega)t}, \\ \varepsilon v_2'\eta_1 + v_1'\eta_2 = -\frac{i\,e\,a}{2}(E_x - iE_y)\,e^{ia}\,e^{i(s+\omega)t}. \end{cases}$$

mit den Abkürzungen:

$$(45)\quad \begin{cases} u_1' = a_1 + \varepsilon a_3 + \varepsilon^2 a_5 + \ldots + \varepsilon^{\mu-1} a_{2\mu-1}, \\ u_2' = a_2 + \varepsilon a_4 + \varepsilon^2 a_6 + \ldots + \varepsilon^{\mu-1} a_{2\mu}, \\ v_1' = b_1 + \varepsilon b_3 + \varepsilon^2 b_5 + \ldots + \varepsilon^{\mu-1} b_{2\mu-1}, \\ v_2' = b_2 + \varepsilon b_4 + \varepsilon^2 b_6 + \ldots + \varepsilon^{\mu-1} b_{2\mu}. \end{cases}$$

Die Auflösung der beiden linearen Gleichungen ergibt:

$$(46)\quad \begin{cases} \eta_1 = \ldots = \varepsilon^{-(k-1)}\eta_{2k-1} = \ldots = \beta_1\,e^{ia}\,e^{i(s+\omega)t}, \\ \eta_2 = \ldots = \varepsilon^{-(k-1)}\eta_{2k} = \ldots = \beta_2\,e^{ia}\,e^{i(s+\omega)t}, \\ \beta_1 = -\frac{e\,a}{2}(E_x - iE_y)\frac{v_1' - iu_2'}{u_1'v_1' - \varepsilon u_2'v_2'}, \\ \beta_2 = -\frac{i\,e\,a}{2}(E_x - iE_y)\frac{u_1' + \varepsilon v_2' i}{u_1'v_1' - \varepsilon u_2'v_2'}. \end{cases}$$

Für die axiale Kraftkomponente eines $k$ten Elektrons

$$\mathfrak{F}_{2\mu+k} = \sum_\nu F_{2\mu+k,\nu}\,e^{i(s-\omega_\nu)t}$$

finden wir unter Berücksichtigung der eben abgeleiteten Werte η_{2k-1} und η_{2k} nach (34b):

$$F_{2\mu+k,1}\,e^{i(s-\omega_1)t} = -\frac{e\,a^2}{2\,c}s(\beta_1 - i\beta_2)(H_x + iH_y)\,e^{ist}\,(\omega_1 = 0),$$

$$F_{2\mu+k,2}\,e^{i(s-\omega_2)t} = +\frac{e\,a^2}{2\,c}(s+2\omega)(\beta_1 + i\beta_2)$$
$$(H_x - iH_y)\,e^{2ia}\,e^{2(k-1)}\,e^{i(s+2\omega)t}\,(\omega_2 = -2\omega).$$

Der Beitrag der Komponente $F_{2\mu+k,2}\,e^{i(s-\omega_2)t}$ für das elektrische Moment wird ähnlich wie im Falle I im Mittel der Werte α verschwinden; wir berücksichtigen darum lediglich die erste Komponente der axialen Anregung ausführlich und deuten die zweite nur an. Auf Grund der ersteren folgt für sämtliche Elektronen eine gleiche Schwingung:

$$\eta^{(1)}_{2\mu+1} = \eta^{(1)}_{2\mu+2} = \ldots = \eta^{(1)}_{3\mu},$$

für welche nach (33) und (34b) die Beziehung gilt:

$$\eta^{(1)}_{2\mu+1} \sum_1^{\mu} c_\nu = -\frac{e a^2}{2c} s(\beta_1 - i\beta_2)(H_x + iH_y) e^{i\sigma t}$$

Man erhält daraus:

$$(47) \qquad \begin{cases} \eta^{(1)}_{2\mu+1} = \beta_3 e^{i\sigma t}, \\ \beta_3 = -\dfrac{e a^2 s}{2c} \dfrac{(\beta_1 - i\beta_2)(H_x + iH_y)}{\sum_1^{\mu} c_\nu}. \end{cases}$$

Damit sind die Störungswerte, soweit sie für das elektrische Moment in Frage kommen, bekannt und wir können letzteres nach (35) für unsere zweite Partialwelle bilden. Es wird:

$$\mathfrak{M}_{x2} = -\frac{e a}{2}\left\{(\eta_1 + i\eta_2) e^{i(\omega t + \alpha)} \sum_0^{\mu-1} \varepsilon^{2\nu} + (\eta_1 - i\eta_2)\mu e^{i(\alpha+\omega t)}\right\},$$

$$\mathfrak{M}_{y2} = +\frac{e a i}{2}\left\{(\eta_1 + i\eta_2) e^{i(\alpha+\omega t)} \sum_0^{\mu-1} \varepsilon^{2\nu} - (\eta_1 - i\eta_2)\mu e^{i(\alpha+\omega t)}\right\},$$

$$\mathfrak{M}_{z2} = -e a \mu \eta^{(1)}_{2\mu+1} + \ldots$$

und durch Einsetzen der Werte für η_1, η_2 und $\eta^{(1)}_{2\mu+1}$:

$$\mathfrak{M}_{x2} = -\frac{e a}{2} e^{i(\sigma+\omega)t} e^{i\alpha}\left\{(\beta_1 + i\beta_2) e^{i(\alpha+\omega t)} \sum_\nu \varepsilon^{2\nu} + (\beta_1 - i\beta_2)\mu e^{-i(\alpha+\omega t)}\right\},$$

$$\mathfrak{M}_{y2} = \frac{e a i}{2} e^{i(\sigma+\omega)t} e^{i\alpha}\left\{(\beta_1 + i\beta_2) e^{i(\alpha+\omega t)} \sum_\nu \varepsilon^{2\nu} - (\beta_1 - i\beta_2)\mu e^{-i(\alpha+\omega t)}\right\},$$

$$\mathfrak{M}_{z2} = -e a \mu \beta_3 e^{i\sigma t} + \ldots$$

Indem wir noch über α mitteln, ergibt unsere zweite Partialwelle schließlich einen Beitrag für das elektrische Moment:

$$(48)\qquad \begin{cases} \mathfrak{M}_{x2} = -\frac{ea}{2}\mu(\beta_1 - i\beta_2)e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{y2} = -\frac{ea\,i\mu}{2}(\beta_1 - i\beta_2)e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{z2} = -ea\mu\beta_3 e^{ist}. \end{cases}$$

Wiederum ist die erzwungene Frequenz p in Σc_ν gleich s; dagegen haben wir in den Ausdrücken u_1', v_1', u_2', v_2' $p = s + \omega$ zu setzen.

III. Fall. Störung der Elektronenbahnen durch die in Richtung der Molekülachse auffallende lineare Welle $E_z e^{ist}$ $(E_x + iE_y = E_x - iE_y = 0)$.

Wenn wir wieder die sukzessive Entstehung der Störungen bedenken und die Größenordnung der auftretenden Kraftkomponenten in den Gleichungen (34) feststellen, so werden die „magnetischen Terme" rechterseits nur in den Störungsgleichungen für die äquatorialen Koordinaten zu berücksichtigen sein. In axialer Richtung wirkt dann bloß eine Anregung $-eaE_z e^{ist}$, die für alle Elektronen dieselbe ist und daher eine Schwingung verursacht

$$\eta_{2\mu+1} = \eta_{2\mu+2} = \cdots = \eta_{3\mu}.$$

Ohne bereits durchgeführte Betrachtungen zu wiederholen, ergibt sich für $\eta_{2\mu+1}$

$$\eta_{2\mu+1}\sum_1^\mu c_\nu = -eaE_z e^{ist}$$

und daraus

$$(49)\qquad \begin{cases} \eta_{2\mu+1} = -\cdots = \eta_{2\mu+k} = \cdots = \gamma_3 e^{ist}, \\ \gamma_3 = -\frac{eaE_z}{\sum_1^\mu c_\nu}, \\ \mathfrak{M}_{z3} = -ea\sum_1^k \eta_{2\mu+k} = -ea\mu\gamma_3 e^{ist}. \end{cases}$$

Die soeben abgeleiteten axialen Schwingungen geben nach (34) Veranlassung zu den äquatorialen Kraftkomponenten:

$$(49a)\quad \begin{cases} \mathfrak{F}_{2k-1} = -\dfrac{\varepsilon a^2}{2c} s\gamma_3 \Big\{ -(H_x + iH_y) e^{-i\alpha} s^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \\ \qquad\qquad + (H_x - iH_y) e^{i\alpha} s^{k-1} e^{i(s+\omega)t} \Big\}, \\ \mathfrak{F}_{2k} = -\dfrac{\varepsilon a^2}{2c} is\gamma_3 \Big\{ (H_x + iH_y) e^{-i\alpha} s^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \\ \qquad\qquad + (H_x - iH_y) e^{i\alpha} s^{k-1} e^{i(s+\omega)t} \Big\}. \end{cases}$$

Die äquatoriale Anregung (49a) ist nun genau von der Form, wie wir sie bereits im Falle I bzw. im Falle II erledigt haben, wenn wir nur ersetzen:

$\frac{\varepsilon a}{2}$ im Falle I und II	durch	$\frac{\varepsilon a^2}{2c} s\gamma_3$,
$(E_x + iE_y)$ im Falle I		$-(H_x + iH_y)$,
$(E_x - iE_y)$ im Falle II		$+(H_x - iH_y)$,

Machen wir also Gebrauch von den im Falle I gefundenen Resultaten, so werden die ersten Terme von (49a) von der Frequenz $s - \omega$ die folgenden Störungen bedingen:

$$(50)\quad \begin{cases} \eta_1^{(1)} = \ldots = s^{k-1} \eta_{2k-1}^{(1)} = \ldots = \gamma_1 e^{i(s-\omega)t} e^{-i\alpha}, \\ \eta_2^{(1)} = \ldots = s^{k-1} \eta_{2k}^{(1)} = \ldots = \gamma_2 e^{i(s-\omega)t} e^{-i\alpha}, \\ \gamma_1 = \dfrac{\varepsilon a^2}{2c} s\gamma_3 (H_x + iH_y) \dfrac{v_1 + iu_2}{u_2 v_1 - s^{-1} u_1 v_2}, \\ \gamma_2 = -\dfrac{i\varepsilon a^2}{2c} s\gamma_3 (H_x + iH_y) \dfrac{u_1 - is^{-1} v_2}{u_1 v_1 - s^{-1} u_2 v_2}. \end{cases}$$

Wir erhalten daraus ein elektrisches Moment:

$$(50a)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{xs}^{(1)} = -\dfrac{\varepsilon a \mu}{2} (\gamma_1 + i\gamma_2) e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{ys}^{(1)} = +\dfrac{\varepsilon a \mu s}{2} (\gamma_1 + i\gamma_2) e^{ist}. \end{cases}$$

Für die zweiten Terme in (49a) von der Frequenz $s + \omega$ ergeben die Resultate des Falles II:

$$(51)\quad \begin{cases} \eta_1^{(2)} = \ldots = s^{-(k-1)} \eta_{2k-1}^{(2)} = \ldots = \delta_1 e^{i(s+\omega)t} e^{i\alpha}, \\ \eta_2^{(2)} = \ldots = s^{-(k-1)} \eta_{2k}^{(2)} = \ldots = \delta_2 e^{i(s+\omega)t} e^{i\alpha}, \\ \delta_1 = -\dfrac{\varepsilon a^2}{2c} s\gamma_3 (H_x - iH_y) \dfrac{v_1' - iu_2'}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'}, \\ \delta_2 = -\dfrac{\varepsilon a^2}{2c} is\gamma_3 (H_x - iH_y) \dfrac{u_1' + sv_2' i}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'}. \end{cases}$$

$$(51\,a)\qquad \begin{cases} \mathfrak{M}^{(2)}_{xs} = -\frac{e a \mu}{2}(\delta_1 - i\delta_2)e^{ist}, \\ \mathfrak{M}^{(2)}_{ys} = -\frac{e a \mu i}{2}(\delta_1 - i\delta_2)e^{ist}. \end{cases}$$

Zusammenfassend erzeugt unsere lineare, in Richtung der Molekülachse schwingende Feldstärke E_s durch Rückwirkung auf die äquatorialen Bewegungen schließlich ein elektrisches Moment, das sich durch Summation von (50a) und (51a) und aus (49) ergibt:

$$(52)\qquad \begin{cases} \mathfrak{M}_{xs} = -\frac{e a \mu}{2}\left\{(\gamma_1 + i\gamma_2) + (\delta_1 - i\delta_2)\right\}e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{ys} = +\frac{e a \mu i}{2}\left\{(\gamma_1 + i\gamma_2) - (\delta_1 - i\delta_2)\right\}e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{zs} = -e a \mu \gamma_3 e^{ist}. \end{cases}$$

Unsere früheren Feststellungen über die Bedeutung der erzwungenen Frequenzen p in den einzelnen Ausdrücken $u_1 \ldots u_1' \ldots \Sigma c_\nu$ übertragen sich dabei auf die Resultate in unserem III. Falle.

§ 9. Elektrisches Moment der gesamten auffallenden Lichtwelle.

Wir haben in den Formeln (48), (48) und (52) das elektrische Moment für die einzelnen Partialwellen abgeleitet, in die wir uns die auffallende Lichtwelle zerlegt dachten. Die Summation über die drei Bestandteile ergibt für die gesamte Lichtwelle ein elektrisches Moment:

$$\mathfrak{M}_x = -\frac{e a \mu}{2} e^{ist}\{(\alpha_1 + i\alpha_2) + (\beta_1 - i\beta_2) + (\gamma_1 + i\gamma_2) + (\delta_1 - i\delta_2)\},$$

$$\mathfrak{M}_y = +\frac{e a \mu i}{2} e^{ist}\{(\alpha_1 + i\alpha_2) - (\beta_1 - i\beta_2) + (\gamma_1 + i\gamma_2) - (\delta_1 - i\delta_2)\},$$

$$\mathfrak{M}_z = -e a \mu e^{ist}\{\alpha_3 + \beta_3 + \gamma_3\},$$

oder indem wir für die in den Klammern auftretenden Größen ihre in den Fällen I, II und III des vorigen Abschnittes gefundenen Werte einsetzen:

$$
(53)\quad
\begin{cases}
\mathfrak{M}_x = \dfrac{e^2 a^2 \mu e^{i\sigma t}}{4}\left\{\dfrac{u_1+v_1+i(u_2-\varepsilon^{-1}v_2)}{u_1 v_1-\varepsilon^{-1}u_2 v_2}\left[E_x+iE_y\right.\right. \\
\qquad\qquad \left.+E_z\dfrac{\varepsilon a^2 s}{c\sum_1^n c_\nu}(H_x+iH_y)\right] \\
\qquad +\dfrac{u_1'+v_1'-i(u_2'-\varepsilon v_2')}{u_1' v_1'-\varepsilon u_2' v_2'}\left[E_x-iE_y\right. \\
\qquad\qquad \left.\left.-E_z\dfrac{\varepsilon a^2 s}{c\sum c_\nu}(H_x-iH_y)\right]\right\}, \\
\mathfrak{M}_y = \dfrac{e^2 a^2 \mu e^{i\sigma t} i}{4}\left\{-\dfrac{u_1+v_1+i(u_2-\varepsilon^{-1}v_2)}{u_1 v_1-\varepsilon^{-1}u_2 v_2}\left[E_x+iE_y\right.\right. \\
\qquad\qquad \left.+E_z\dfrac{\varepsilon a^2 s}{c\sum c_\nu}(H_x+iH_y)\right] \\
\qquad +\dfrac{u_1'+v_1'-i(u_2'-\varepsilon v_2')}{u_1' v_1'-\varepsilon u_2' v_2'}\left[E_x-iE_y\right. \\
\qquad\qquad \left.\left.-E_z\dfrac{\varepsilon a^2 s}{c\sum c_\nu}(H_x-iH_y)\right]\right\}, \\
\mathfrak{M}_z = \dfrac{e^2 a^2 \mu e^{i\sigma t}}{\sum c_\nu}\left\{E_z+\dfrac{\varepsilon a^2 s}{4\cdot c}\left[\dfrac{u_1+v_1+i(u_2-\varepsilon^{-1}v_2)}{u_1 v_1-\varepsilon^{-1}u_2 v_2}\right.\right. \\
\qquad\qquad (E_x+iE_y)(H_x-iH_y) \\
\qquad -\dfrac{u_1'+v_1'-i(u_2'-\varepsilon v_2')}{u_1' v_1'-\varepsilon u_2' v_2'} \\
\qquad\qquad \left.\left.(E_x-iE_y)(H_x+iH_y)\right]\right\}.
\end{cases}
$$

Wir beschäftigen uns zunächst mit den Ausdrücken $u_1, v_1 \ldots u_1' \ldots$, die bereits von Sommerfeld bei der Berechnung der gewöhnlichen Dispersion gebraucht werden und mit den dort auftretenden formal übereinstimmen, soweit sie von den Koeffizienten der Lagrangeschen Funktion abhängen. Auf Grund unserer Beziehungen (30a), (31a), (32a), ferner (37) und (45) — wir berufen uns wieder auf die entsprechenden Resultate in der Elster u. Geitel-Festschrift — und unter Berücksichtigung der „magnetischen Terme" (28a) finden wir folgende Beiträge von:

	T	U	V	$\mathfrak{P}_j$
zu $\sum_1^\mu c_\nu$	$-ma^2p^2$	0	$\frac{e^2}{a}\sigma'$	0
$u_1 = u_1'$	$-ma^2(p^2+\omega^2)$	$\frac{e^2}{4a}(\sigma-\tau)$	$-\frac{e^2}{a}(\sigma'+\tau')$	$\frac{ea^2}{c}\omega H_z$
u_2	$-ma^2 2i\omega p$	$-\frac{ie^2}{4a}(\sigma-\tau)$	0	$\frac{ipea^2}{c}H_z$
u_2'	$-ma^2 2i\omega p$	$+\frac{ie^2}{4a}(\sigma-\tau)$	0	$\frac{ipea^2H_z}{c}$
$v_1 = v_1'$	$-ma^2p^2$	$\frac{e^2}{4a}(2\sigma-\tau)$	0	0
$\varepsilon^{-1}v_2$	$ma^2 2i\omega p$	$\frac{ie^2}{4a}(\sigma-\tau)$	0	$-\frac{ipea^2H_z}{c}$
$\varepsilon v_2'$	$ma^2 2i\omega p$	$-\frac{ie^2(\sigma-\tau)}{4a}$	0	$-\frac{ipea^2H_z}{c}$

Dabei gelten die von Sommerfeld eingeführten Abkürzungen:

$$(54)\quad \begin{cases} \sigma = \sum_1^{\mu-1} \frac{1}{\sin\frac{\pi k}{\mu}}; & \sigma' = \sum_1^{\mu'} \frac{e_i'}{e_i}\frac{1-2\delta_i^2}{(1+\delta_i^2)^{5/2}}; \\ \tau = \sum_1^{\mu-1} \sin\frac{\pi k}{\mu}; & \tau' = \sum_1^{\mu'} \frac{e_i'}{e_i}\frac{1}{(1+\delta_i^2)^{5/2}}. \end{cases}$$

σ, τ, σ', τ' sind reine Zahlen, die sich ohne weiteres aus der Definition des Molekülmodells ergeben. Sie sind nicht voneinander unabhängig, sondern genügen der Beziehung:

$$(54a)\qquad 1 + \tfrac{1}{2}\varrho\sigma = \varrho\tau'.$$

Die Gleichung (54a) ist lediglich der Ausdruck für das bestehende Gleichgewicht in radialer Richtung eines $k$ten Elektrons unseres völlig ungestörten Moleküls; die unbenannte Größe ϱ bedeutet hierbei

$$(54b)\qquad \varrho = \frac{e^2}{ma^3\omega_0^2}.$$

Indem wir nun die einzelnen Beiträge unserer Tabelle summieren und ω nach (4) durch ω_0 ausdrücken, ergibt sich unter Vernachlässigung von τ^2:

$$
(55)\quad \left\{\begin{aligned}
\sum c_\nu &= -\,m a^2 p^2 + \frac{e^2}{a}\sigma' = -\,m a^2 \omega_0^2\left[\left(\frac{p}{\omega_0}\right)^2 - \varrho\,\sigma'\right],\\
u_1 = u_1' &= -\,m a^2 (p^2+\omega^2) + \frac{e^2}{4a}(\sigma-\tau) - \frac{e^2}{a}(\sigma'+\tau')\\
&\qquad + \frac{e a^2}{c}\omega H_z\\
&= -\,m a^2 \omega_0^2\left[\left(\frac{p}{\omega_0}\right)^2 + 1 + 2r\cos\vartheta - \frac{\varrho}{4}(\sigma-\tau)\right.\\
&\qquad \left. + \varrho(\sigma'+\tau') - 2r\cos\vartheta\right],\\
u_2 = -\,\varepsilon^{-1} v_2 &= -\,m a^2 2i\omega p - \frac{i e^2}{4a}(\sigma-\tau) + \frac{i p e a^2}{c} H_z\\
&= -\,m a^2 \omega_0^2 i\left[2\frac{p}{\omega_0}(1+r\cos\vartheta) + \frac{\varrho}{4}(\sigma-\tau)\right.\\
&\qquad \left. - \frac{p}{\omega_0} 2r\cos\vartheta\right],\\
u_2' = -\,\varepsilon v_2' &= -\,m a^2 2i\omega p + \frac{i e^2}{4a}(\sigma-\tau) + \frac{i p e a^2 H_z}{c}\\
&= -\,m a^2 \omega_0^2 i\left[2\frac{p}{\omega_0}(1+r\cos\vartheta) - \frac{\varrho}{4}(\sigma-\tau)\right.\\
&\qquad \left. - \frac{p}{\omega_0} 2r\cos\vartheta\right],\\
v_1 = v_1' &= -\,m a^2 p^2 + \frac{e^2}{4a}(2\sigma-\tau)\\
&= -\,m a^2 \omega_0^2\left[\left(\frac{p}{\omega_0}\right)^2 - \frac{\varrho}{4}(2\sigma-\tau)\right].
\end{aligned}\right.
$$

Nach Heraushebung gleicher Terme wird schließlich:

$$
(55a)\quad \left\{\begin{aligned}
\sum c_\nu &= -\,m a^2 \omega_0^2\left[\left(\frac{p}{\omega_0}\right)^2 - \varrho\,\sigma'\right],\\
u_1 = u_1' &= -\,m a^2 \omega_0^2\left[\left(\frac{p}{\omega_0}\right)^2 + 1 - \frac{\varrho}{4}(\sigma-\tau)\right.\\
&\qquad \left. + \varrho(\sigma'+\tau')\right],\\
u_2 = -\,\varepsilon^{-1} v_2 &= -\,m a^2 \omega_0^2 i\left[2\frac{p}{\omega_0} + \frac{\varrho}{4}(\sigma-\tau)\right]\\
u_2' = -\,\varepsilon v_2' &= -\,m a^2 \omega_0^2 i\left[2\frac{p}{\omega_0} - \frac{\varrho}{4}(\sigma-\tau)\right],\\
v_1 = v_1' &= -\,m a^2 \omega_0^2\left[\left(\frac{p}{\omega_0}\right)^2 - \frac{\varrho}{4}(2\sigma-\tau)\right].
\end{aligned}\right.
$$

Da sich die Glieder mit r gerade gegenseitig zerstört haben, stimmen die gefundenen Werte für $u_1 \ldots$, abgesehen von der Bedeutung der erzwungenen Frequenz

$$p = s - \omega_0 (1 + r \cos \vartheta) \text{ bzw. } p = s + \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$$

vollständig überein mit den entsprechenden in der Elster u. Geitel-Festschrift. Ganz ebenso wie dort berechnet man nun die Zähler Z und Nenner N in

$$\frac{Z_1}{N_1} = \frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - s^{-1} v_2)}{u_1 v_1 - s^{-1} u_2 v_2}; \quad \frac{Z_2}{N_2} = \frac{u_1' + v_1' - i(u_2' - s v_2')}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'}.$$

Es wird:

$$\begin{aligned} Z_1 &= u_1 + v_1 + 2 i u_2 \\ Z_2 &= u_1' + v_1' - 2 i u_2' \end{aligned} = - m a^2 \omega_0^2 \Big[2 \left(\frac{p}{\omega_0}\right)^2 \mp 4 \frac{p}{\omega_0} + 1 - \frac{\varrho}{4} (5\sigma - 4\tau) + \varrho (\sigma' + \tau') \Big],$$

oder wenn wir Gebrauch machen von der Beziehung (54a) und die Bedeutung von $p = s \mp \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$ in Z_1 bzw. Z_2 beachten:

$$Z_1 = - 2 m a^2 \omega_0^2 \Big[\Big(\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta - 2 \Big)^2 - \frac{\varrho}{2} (\sigma - \tau - \sigma') \Big],$$

$$Z_2 = - 2 m a^2 \omega_0^2 \Big[\Big(\frac{s}{\omega_0} + r \cos \vartheta + 2 \Big)^2 - \frac{\varrho}{2} (\sigma - \tau - \sigma') \Big].$$

Für die Nenner finden wir unter Benutzung der von Sommerfeld eingeführten Abkürzungen:

$$(56) \quad \begin{cases} a = - 2 - \frac{\varrho}{2} (\sigma - \tau - 2\sigma'), \\ b = - \varrho (\sigma - \tau), \\ c = - \frac{\varrho}{2} (2\sigma - \tau) - \left(\frac{\varrho}{4}\right)^2 [\sigma^2 + 4\sigma' (2\sigma - \tau)]. \end{cases}$$

$$\begin{aligned} N_1 &= u_1 v_1 + u_2^2 \\ N_2 &= u_1' v_1' + u_2'^2 \end{aligned} = (m a^2 \omega_0^2)^2 \Big\{ \Big(\frac{p}{\omega_0}\Big)^4 + a \Big(\frac{p}{\omega_0}\Big)^2 \pm b \frac{p}{\omega_0} + c \Big\}.$$

Dabei ist wiederum die Frequenz p in N_1 gleich $s - \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$ in N_2 gleich $s + \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$ zu setzen. Wie Z_2 aus Z_1, so geht also auch N_2 aus N_1 durch bloßes Vertauschen der Vorzeichen von s hervor. Indem wir dies berücksichtigen, erhalten wir endlich:

$$(56a)\qquad \begin{cases} \dfrac{Z_1}{N_1} = -\dfrac{2}{m a^2 \omega_0^2} f\left(\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right), \\ \dfrac{Z_2}{N_2} = -\dfrac{2}{m a^2 \omega_0^2} f\left(-\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right), \end{cases}$$

wenn wir unter $f(x)$[1]) verstehen:

$$(57)\qquad f(x) = \frac{(x-2)^3 - \frac{\varrho}{2}(\sigma - \tau - \sigma')}{(x-1)^4 + a(x-1)^3 + b(x-1) + c}.$$

Setzen wir ferner — hier hat die Frequenz p die Bedeutung $p = s$ —

$$(57a)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{\sum_1^p r c_r} = -\dfrac{1}{m a^2 \omega_0^2} \varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right), \\ \varphi(x) = \dfrac{1}{x^3 - \varrho\sigma}, \end{cases}$$

so nimmt unser Ausdruck (53) für das elektrische Moment eines Moleküls, dessen Achse mit der Richtung des homogenen Magnetfeldes einen Winkel ϑ bildet, unter Vernachlässigung von r^2 die Form an:

$$(58)\qquad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -\dfrac{e^2 \mu e^{ist}}{2 m \omega_0^2} \Big\{ f\left(\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right)(E_x + iE_y) \\ \quad + f\left(-\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right)(E_x - iE_y) - \dfrac{e}{mc\omega_0} \cdot \dfrac{s}{\omega_0} \varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right) E_z \\ \quad \Big[(H_x + iH_y) f\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right) - (H_x - iH_y) f\left(-\dfrac{s}{\omega_0}\right)\Big] \Big\}, \\ \mathfrak{M}_y = -\dfrac{e^2 \mu e^{ist} \cdot i}{2 m \omega_0^2} \Big\{ -f\left(\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right)(E_x + iE_y) \\ \quad + f\left(-\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right)(E_x - iE_y) + \dfrac{e}{mc\omega_0} \cdot \dfrac{s}{\omega_0} \varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right) E_z \\ \quad \Big[(H_x + iH_y) f\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right) + (H_x - iH_y) f\left(-\dfrac{s}{\omega_0}\right)\Big] \Big\}, \\ \mathfrak{M}_z = -\dfrac{e^2 \mu e^{ist}}{m \omega_0^2} \varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right) \Big\{ E_z - \dfrac{1}{2} \dfrac{e}{mc\omega_0} \cdot \dfrac{s}{\omega_0} \Big[(E_x + iE_y) \\ \quad (H_x - iH_y) f\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\dfrac{s}{\omega_0}\right)(E_x - iE_y)(H_x + iH_y) \Big] \Big\}. \end{cases}$$

Bevor wir die Berechnung des elektrischen Momentes weiterführen, empfiehlt es sich, dessen Zusammenhang mit unserem eigentlichen Problem, der magnetischen Drehung der Polarisationsebene, klarzulegen.

1) Die Funktion $f(x)$ für $r = 0$ wird ebenso wie die Funktion φ Gleichung (57a) bereits bei Sommerfeld I [Gleichung (51)] gebraucht.

§ 10. **Zusammenhang zwischen elektrischem Moment, Brechungsindex und magnetischer Drehung der Polarisationsebene.**

Wir setzen voraus, daß eine ebene Lichtwelle sich parallel zur Z'-Achse, die zugleich auch die Richtung eines äußeren homogenen Magnetfeldes sei, fortpflanze. Ist nun die transversal zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes schwingende elektrische Kraft durch den Vektor $\mathfrak{E}$ gegeben, so entspricht diesem bei kontinuierlicher, d. h. nicht molekularer Vorstellung des Mediums eine dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ mit den Komponenten

$$\mathfrak{D}_{x'} = n^2 \mathfrak{E}_{x'}; \quad \mathfrak{D}_{y'} = n^2 \mathfrak{E}_{y'}; \quad \mathfrak{D}_{z'} = 0, \tag{59}$$

wobei n den Brechungsindex für die auffallende Lichtwelle bedeutet.

Die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ kann andererseits erklärt werden durch das elektrische Moment $\mathfrak{P}$ der Volumeinheit des Dielektrikums, und zwar gilt in gewöhnlichen elektrostatischen Einheiten:

$$\mathfrak{D} = 4\pi \mathfrak{P} + \mathfrak{E}. \tag{60}$$

Um $\mathfrak{P}$ zu bestimmen, ist es nötig, für unser elektrisches Moment, das wir bisher nur für eine bestimmte Lage eines Moleküls gebildet haben, das Mittel zu nehmen aus allen möglichen Lagen zu den festen Richtungen X', Y', Z'; wir erhalten dann für das Molekül ein mittleres elektrisches Moment $\overline{\mathfrak{M}}$, und wenn N die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit ist, für $\mathfrak{P}$:

$$\mathfrak{P} = N \overline{\mathfrak{M}}.$$

Daraus und aus (59) und (60) ergeben sich die Beziehungen:

$$\begin{cases} (n^2 - 1)\mathfrak{E}_{x'} = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_{x'}, \\ (n^2 - 1)\mathfrak{E}_{y'} = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_{y'}. \end{cases} \tag{60a}$$

Es möge nun unsere in Richtung der Z'-Achse sich fortpflanzende Lichtwelle zirkular polarisiert sein. Je nachdem wir dann voraussetzen

$$\mathfrak{E}_{z'} = 0; \qquad \mathfrak{E}_{x'} = \pm i \mathfrak{E}_{y'},$$

werden wir aus (60a) die Brechungsindizes für zwei im entgegengesetzten Sinne rotierende Wellen n_+ und n_- berechnen können. Sind die beiden Werte n_+^2 und n_-^2 voneinander verschieden, so wird dies als Drehung der Polarisationsebene einer linearen Lichtwelle zu deuten sein, die durch das homogene Magnetfeld bewirkt wird. Bekanntlich läßt sich ja die magnetische Drehung χ nach einer elementaren Theorie durch die Beziehung[1]) darstellen:

$$\chi = \frac{(n_- - n_+) l \cdot s}{2 \cdot c}.$$

Vergleichen wir damit die von Verdet gebrauchte Formel (χ ist proportional der Stärke des Magnetfeldes und dem von der Welle zurückgelegten Weg):

$$\chi = V l \cdot |H|,$$

so kann der für ein bestimmtes Medium charakteristische Proportionalitätsfaktor V — die „Verdetsche Konstante" — in einfacher Weise durch die Differenz $n_-^2 - n_+^2$ ausgedrückt werden. Es ist nämlich:

$$V \cdot |H| = (n_- - n_+) \frac{s}{2c} = \frac{(n_-^2 - n_+^2) s}{2c(n_- + n_+)}.$$

Da sowohl n_- als n_+ bei Gasen sich von Eins sehr wenig unterscheiden, ergibt sich praktisch völlig ausreichend:

$$V = \frac{(n_-^2 - n_+^2) \cdot s}{4c|H|}. \tag{61}$$

Wir werden im folgenden Abschnitte die Differenz $n_-^2 - n_+^2$ und daraus die Verdetsche Konstante aus dem elektrischen Momente zu bilden haben.

---

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik, p. 416: l bedeutet der vom Lichte zurückgelegte Weg, s die Frequenz der Welle. Unsere Bezeichnung „$\pm$-polarisiertes" Licht entspricht bei Drude links- bzw. rechtspolarisiertes Licht; in rechtspolarisiertem Lichte rotiert der Endpunkt $\mathfrak{E}$ des Lichtvektors im Sinne des Uhrzeigers, falls man dem Strahle entgegensieht.

§ 11. Berechnung der Verdetschen Konstanten aus der Differenz der Brechungsindizes für zwei entgegengesetzt rotierende zirkular polarisierte Lichtwellen.

Nach den Gleichungen (60a) besteht zwischen Brechungsindex und elektrischem Moment eines Moleküls der Zusammenhang:

$$\mathfrak{E}_{x'}(n^2-1) = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_{x'},$$
$$\mathfrak{E}_{y'}(n^2-1) = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_{y'},$$

und zwar für den Fall einer ebenen Lichtwelle, die sich parallel zum Magnetfelde in Richtung der Z'-Achse fortpflanzt. Setzen wir zunächst „positiv" polarisiertes Licht ($\mathfrak{E}_{x'} = +i\mathfrak{E}_{y'}$) voraus, so ergibt sich als Brechungsexponent für diese erste Art zirkular polarisierten Lichtes durch Zusammenfassen der beiden Gleichungen (60a):

$$n_+^2 - 1 = \frac{4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_{x'}}{\mathfrak{E}_{x'}} = \frac{4\pi N i \overline{\mathfrak{M}}_{y'}}{\mathfrak{E}_{x'}},$$

oder:

$$n_+^2 - 1 = 4\pi N \frac{\overline{\mathfrak{M}}_{x'} + i\overline{\mathfrak{M}}_{y'}}{2\mathfrak{E}_{x'}}. \tag{62}$$

Nun haben wir in den Formeln (58) die Komponenten des elektrischen Momentes gebildet für im Moleküle festliegende Achsen X, Y, Z, die also mit der Lage des Moleküls ihre Richtungen im Raume verändern; wir können aber daraus durch Transformation den Ausdruck $\mathfrak{M}_{x'} + i\mathfrak{M}_{y'}$ ableiten, wenn der Übergang zwischen den beiden Systemen gegeben ist durch das Schema:

	X'	Y'	Z'
X	α_1	α_2	α_3
Y	β_1	β_2	β_3
Z	γ_1	γ_2	γ_3

Für γ_3, den Cosinus des Neigungswinkels zwischen Molekülachse und der festen Richtung des homogenen Magnetfeldes gilt nach unserer früheren Bezeichnungsweise

$$\gamma_3 = \cos\vartheta.$$

Die Transformation eines Vektors entspricht genau derjenigen der Koordinaten; wir erhalten also

$$\begin{aligned}\mathfrak{M}_{x'} &= \alpha_1 \mathfrak{M}_x + \beta_1 \mathfrak{M}_y + \gamma_1 \mathfrak{M}_z,\\ \mathfrak{M}_{y'} &= \alpha_2 \mathfrak{M}_x + \beta_2 \mathfrak{M}_y + \gamma_2 \mathfrak{M}_z\end{aligned}$$

und wenn wir für $\mathfrak{M}_x$, $\mathfrak{M}_y$, $\mathfrak{M}_z$ ihre Werte (58) einsetzen:

$$(63)\quad \left\{\begin{aligned}&\mathfrak{M}_{x'} + i\mathfrak{M}_{y'} =\\ &\quad -[C_1(E_x + iE_y) + C_2(E_x - iE_y) + C_3 E_z]\,\frac{e^2\mu e^{ist}}{2m\omega_0^2},\\ &C_1 = f\Big(\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\Big)[\alpha_1 + \beta_2 - i(\beta_1 - \alpha_2)]\\ &\quad -(\gamma_1 + i\gamma_2)\frac{e}{cm\omega_0}\varphi\Big(\frac{s}{\omega_0}\Big)\cdot\frac{s}{\omega_0}f\Big(\frac{s}{\omega_0}\Big)(H_x - iH_y),\\ &C_2 = f\Big(-\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\Big)[\alpha_1 - \beta_2 + i(\beta_1 + \alpha_2)]\\ &\quad +(\gamma_1 + i\gamma_2)\frac{e}{cm\omega_0}\varphi\Big(\frac{s}{\omega_0}\Big)\cdot\frac{s}{\omega_0}f\Big(-\frac{s}{\omega_0}\Big)(H_x + iH_y),\\ &C_3 = 2\varphi\Big(\frac{s}{\omega_0}\Big)(\gamma_1 + i\gamma_2) + \varphi\Big(\frac{s}{\omega_0}\Big)\frac{e}{cm\omega_0}\,\frac{s}{\omega_0}\\ &\quad \Big[-f\Big(\frac{s}{\omega_0}\Big)\big(\alpha_1 + \beta_2 - i(\beta_1 - \alpha_2)\big)(H_x + iH_y)\\ &\quad +f\Big(-\frac{s}{\omega_0}\Big)\big(\alpha_1 - \beta_2 + i(\beta_1 + \alpha_2)\big)(H_x - iH_y)\Big].\end{aligned}\right.$$

Wir müssen nun auch die elektrischen Kraftkomponenten $(E_x \pm iE_y)$ und E_z auf unser festes System beziehen; es wird nach unserem Schema für die Richtungskosinusse:

$$(63a)\quad \left\{\begin{aligned}E_x \pm iE_y &= (\alpha_1 \pm i\beta_1)E_{x'} + (\alpha_2 \pm i\beta_2)E_{y'}\\ &= [(\alpha_1 \pm \beta_2) \pm i(\beta_1 \mp \alpha_2)]E_{x'}\\ E_z &= \gamma_1 E_{x'} + \gamma_2 E_{y'} = (\gamma_1 - i\gamma_2)E_{x'}.\end{aligned}\right.$$

Ebenso finden wir für die magnetischen Kräfte H_x und H_y:

$$(63b)\quad \left\{\begin{aligned}H_x &= \alpha_1 H_{x'} + \alpha_2 H_{y'} + \alpha_3 H_{z'} = \alpha_3 H,\\ H_y &= \beta_1 H_{x'} + \beta_2 H_{y'} + \beta_3 H_{z'} = \beta_3 H,\\ H_x \pm iH_y &= (\alpha_3 \pm i\beta_3)H.\end{aligned}\right.$$

Auf Grund von (63), (63a) und (63b) folgt also für (62), wenn wir einige Rechnungen unterdrücken[1]):

$$n_+^2 - 1 = -\frac{e^2}{m}\frac{\mu}{\omega_0^2}\pi N\{D_1 + D_2 + D_3\}_m \cdot$$

$$(64)\quad \left\{\begin{aligned} D_1 &= f\left(\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right)(1+\gamma_3)^2 - \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{e}{cm\omega_0} \\ &\quad \cdot \frac{s}{\omega_0} f\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 - i\beta_3) H[-\alpha_3\gamma_3 - \alpha_3 - i(\beta_3 + \beta_3\gamma_3)], \\ D_2 &= f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right)(1-\gamma_3)^2 \\ &\quad + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{e}{cm\omega_0}\,\frac{s}{\omega_0} f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 + i\beta_3) H[-\alpha_3\gamma_3 \\ &\qquad + \alpha_3 - i(\beta_3 - \beta_3\gamma_3)], \\ D_3 &= 2\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(1-\gamma_3^2) \\ &\quad + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{e}{cm\omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0}\Big[-f\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 + i\beta_3) H(-\alpha_3\gamma_3 - \alpha_3 \\ &\qquad + i(\beta_3 + \beta_3\gamma_3)) \\ &\quad + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 - i\beta_3) H(-\alpha_3\gamma_3 + \alpha_3 + i(\beta_3 - \beta_3\gamma_3))\Big], \end{aligned}\right.$$

wobei durch den Index m hinter dem Klammerausdruck angedeutet sei, daß letzterer zu mitteln ist über alle möglichen Werte α_3, β_3, γ_3.

Eine ganz entsprechende Beziehung wird sich für den Brechungsexponenten n_- im Falle entgegengesetzt zirkular polarisierten Lichtes ergeben. Es ist zu deren Ableitung offenbar nur nötig, in den eben durchgeführten Betrachtungen die Richtung der festen Z'-Achse und des homogenen Magnetfeldes um 180° zu ändern[2]) und demgemäß in den Gleichungen (64) zu ersetzen:

---

1) Näheres in der Dissertation.

2) Die Achsen $X'\,Y'\,Z'$ bilden jetzt ein Linkssystem; in bezug auf ein solches stellt der Ansatz $E_{x'} = +\,i\,E_{y'}$ „negativ polarisiertes Licht" dar.

n_+^2 durch n_-^2

$H_z' = H$ $\quad -H_z' = -H$

r $\quad -r$

$\alpha_3;\ \beta_3;\ \gamma_3;$ $\quad -\alpha_3;\ -\beta_3;\ -\gamma_3.$

Führen wir diese Substitution aus, so wird:

$$
\left|\begin{aligned}
&n_-^2 - 1 = -\frac{e^3 \mu \pi N}{m \omega_0^2}\{D_1' + D_2' + D_3'\}_m,\\
&D_1' = f\left(\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right)(1-\gamma_3)^2 - \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{e}{cm\omega_0}\\
&\quad \cdot \frac{s}{\omega_0} f\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 - i\beta_3) H[-\alpha_3\gamma_3 + \alpha_3 - i(-\beta_3 + \beta_3\gamma_3)],\\
&D_2' = f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right)(1+\gamma_3)^2 + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{e}{cm\omega_0}\\
&\quad \cdot \frac{s}{\omega_0} f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 + i\beta_3) H[-\alpha_3\gamma_3 - \alpha_3 + i(\beta_3 + \beta_3\gamma_3)],\\
&D_3' = 2\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(1-\gamma_3^2) + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{e}{cm\omega_0}\\
&\quad \cdot \frac{s}{\omega_0}\Big[-f\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 + i\beta_3) H(-\alpha_3\gamma_3 + \alpha_3 + i(-\beta_3 + \beta_3\gamma_3))\\
&\quad + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 - i\beta_3) H(-\alpha_3\gamma_3 - \alpha_3 - i(\beta_3 + \beta_3\gamma_3))\Big].
\end{aligned}\right. \tag{64a}
$$

Nun kommt es uns bloß darauf an, die Differenz $n_-^2 - n_+^2$ zu kennen; durch Subtraktion von (64) und (64a) erhalten wir:

$$n_-^2 - n_+^2 = -\frac{e^3 \mu \pi N}{m \omega_0^2}\{(D_1' - D_1) + (D_2' - D_2) + D_3' - D_3)\}_m.$$

Bei Berechnung der Differenzen $D_1' - D_1$ usw. heben sich alle Terme mit α_3, β_3 heraus oder lassen sich vermöge

$$\alpha_3^2 + \beta_3^2 + \gamma_3^2 = 1$$

durch γ_3 ausdrücken. Es entsteht, wenn wir gleiche Glieder zusammenfassen:

$$(64b)\quad \left\{ n_-^2 - n_+^2 = \frac{4e^2\mu\pi N}{m\omega_0^2}\left\{\gamma_3\left[f\left(\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right)\right] + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{eH}{cm\omega_0}\frac{s}{\omega_0}(1-\gamma_3^2)\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right]\right\}_m.\right.$$

Vernachlässigen wir wiederum Glieder von der Ordnung r^2 und berücksichtigen wir die Bedeutung von

$$r = \frac{eH}{2cm\omega_0},$$

so ergibt sich durch Entwicklung nach Potenzen von r:

$$(65)\quad \left\{ n_-^2 - n_+^2 = \frac{4e^2\mu\pi N}{m\omega_0^2}\left\{\gamma_3\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] + r\left[-\gamma_3^2\left(f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right) + 2(1-\gamma_3^2)\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\cdot\frac{s}{\omega_0}\left(f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right)\right]\right\}_m.\right.$$

Die Mittelung läßt sich jetzt ohne weiteres ausführen. Es ist nämlich bekanntlich

$$\{\gamma_3\}_m = 0 \quad \text{und} \quad \{\gamma_3^2\} = \tfrac{1}{3},$$

da ja aus Symmetriegründen

$$\{\alpha_3^2\}_m = \{\beta_3^2\}_m = \{\gamma_3^2\}_m \quad \text{und} \quad \{\alpha_3^2 + \beta_3^2 + \gamma_3^2\}_m = 1 \text{ ist.}$$

Also:

$$(65a)\quad \left\{ n_-^2 - n_+^2 = \frac{4\pi N e^2\mu r}{3m\omega_0^2}\left\{4\frac{s}{\omega_0}\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] - \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right]\right\}.\right.$$

Dieses Resultat lehrt, daß unsere Theorie in der Tat die magnetische Drehung der Polarisationsebene zunächst wenigstens qualitativ zu erklären vermag, indem sie für zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Wellen, die sich in Richtung des homogenen Magnetfeldes fortpflanzen, verschiedene Brechungsexponenten liefert.[1])

---

1) Bemerkt sei hier, daß unsere Theorie, angewendet auf zwei in gleicher Richtung senkrecht zum Magnetfelde auffallende, senkrecht zueinander polarisierte Lichtwellen, keine Doppelbrechung ergibt, d. h., daß ein etwaiger Effekt von der zweiten Ordnung (r^2) ist.

Nach (61) finden wir schließlich aus der Differenz (65a) für die Verdetsche Konstante:

$$V = \frac{n_-^2 - n_+^2}{4\,c\,H}\,s$$

oder

$$(66)\quad V = \frac{\pi}{c^2}\frac{Ne}{\omega_0^2}\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{s}{\omega_0}\cdot\mu\cdot\frac{2}{3}\left\{\frac{s}{\omega_0}\cdot\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right)+f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right]\right.$$
$$\left. -\frac{1}{4}\left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right)-f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right]\right\}.$$

Wir haben damit einen Ausdruck für die Verdetsche Konstante erhalten, in dem außer universellen Größen lediglich die aus der Sommerfeldschen Formel für den gewöhnlichen Brechungsexponenten bereits bekannten und durch den Aufbau des Moleküls bestimmten Funktionen

$$f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \quad \text{und} \quad \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)$$

und die Anzahl der Ringelektronen μ auftreten. Bezüglich der Abhängigkeit von der Frequenz ergibt sich V als rationale Funktion von

$$\left(\frac{s}{\omega_0}\right)^2,$$

da ja alle ungeraden Potenzen von s/ω_0 sich herausheben. Für Frequenzen unterhalb der ersten Absorptionslinie liefert die Entwicklung nach geraden Potenzen von (s/ω_0), wenn wir noch die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi c}{s}$$

einführen:

$$V = \frac{V_1}{\lambda^2} + \frac{V_2}{\lambda^4}\,.$$

Von genau demselben Typus sind experimentelle Formeln für die magnetische Drehung der Polarisationsebene in Gasen von L. H. Siertsema[1]) angegeben worden. Die weitere numerische Berechnung der Verdetschen Konstanten V und ihre Prüfung mit der Erfahrung soll indes an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, unter Hinweis auf eine vor kurzem erschienene Publikation[2]) von Hrn. Sommerfeld. Bemerkt

1) L. H. Siertsema, Arch. Néerl. Serie 2 (2). p. 291. 1889.
2) Sommerfeld II. p. 497.

sei nur, daß das Wasserstoffmodell sich wiederum aufs beste bewährt. In völliger Übereinstimmung mit dem Bohrschen Quantenansatz

$$\left(m a^2 \omega_0 = \frac{h}{2\pi}\right)$$

folgt aus dem Vergleiche unserer theoretischen Formel (66) mit der experimentellen Siertsemas eine Umlaufgeschwindigkeit ω_0 gleich $4{,}5 \cdot 10^{16}$, ferner das Verhältnis e/m gleich $5{,}69 \cdot 10^{17}$ (statt $5{,}4 \cdot 10^{17}$). Dagegen ergeben sich für die Modelle von Sauerstoff (zwei doppelt geladene Kerne und vier Ringelektronen) und Stickstoff (zwei dreifach geladene Kerne und sechs Ringelektronen) Umlaufsgeschwindigkeiten der Ringelektronen, die von den quantentheoretisch geforderten wesentlich abweichen. Es ist nun aber sehr befriedigend, daß derselbe Wert von ω_0, der sich aus V_1 ergibt, auch den erfahrungsmäßigen Wert von A in der Cauchyschen Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = 2A\left(1 + \frac{B}{\lambda^2}\right),$$

mit dem theoretischen Wert von A in Übereinstimmung [1]) bringt und daß der Wert von B/A, aus dem ω_0 herausfällt, in guter Annäherung die vorausgesetzten Werte für die Anzahl der Ringelektronen bestätigt.[1]) Immerhin wird aber, sofern die von Sommerfeld vorgeschlagenen Moleküle für O_2 und N_2 tatsächlich ein Bild des Wirklichen geben, die Übertragung des Bohrschen Quantenansatzes für das Impulsmoment eines Elektrons auf eine Anzahl von ($\mu > 2$) Elektronen eine Revision erfahren müssen.[1])

§ 12. Änderung unserer quantentheoretischen Auffassung und deren Einfluß auf die Verdetsche Konstante.

In unserer Darstellung der Rotationsdispersion blieb die Wirkung der Quantenhypothese beschränkt auf die Abmessung der Elektronenbahnen im ungestörten Bohrschen Modell; eine Störung dieser stationären Bewegungen durch äußere Kräfte erfolgte allein nach den Gesetzen der Mechanik (Adia-

1) Sommerfeld II, § 12 und § 14.

batenhypothese). Wir machen nunmehr die Voraussetzung, daß der Übergang eines Elektrons aus der ursprünglichen in die abgeänderte stationäre Bahn bei Einwirkung der axialen magnetischen Kraftkomponente unter dem Zwange der Quantenhypothese vor sich geht, wonach das Impulsmoment gleich $h/2\pi$ erhalten bleibt; dagegen sollen die rein periodischen Störungen der übrigen Kräfte angenähert durch die Gültigkeit der Mechanik gegeben sein. Die bisherigen Resultate sind auf Grund dieser neuen Auffassung, deren Berechtigung noch zu prüfen sein wird, in einigen Punkten abzuändern, auf die im folgenden kurz hingewiesen sei.

An Stelle von § 2 berücksichtigen wir jetzt den Einfluß des axialen magnetischen Feldes auf die Bewegung der Ringelektronen durch die Forderung des Gleichgewichtes und der Konstanz des Impulses für Anfangs- und Endzustand. Es ergeben sich so für die stationären Bahnelemente a[1]) und ω eines Moleküls, dessen Achse mit der Richtung des homogenen Magnetfeldes einen Winkel ϑ bildet, sowie für die Größe ϱ unter dem alleinigen Einflusse der axialen Komponente des magnetischen Feldes Werte, die sich von den ursprünglichen Größen a_0 ω_0 und ϱ_0 in folgender Weise unterscheiden[2]):

$$(67)\qquad \begin{cases} \dfrac{\delta\omega}{\omega_0} = \quad 4r\cos\vartheta\,, \\ \dfrac{\delta a}{a_0} = -2r\cos\vartheta\,, \\ \dfrac{\delta\varrho}{\varrho_0} = -2r\cos\vartheta\,. \end{cases}$$

Unter Zugrundelegung der Werte (67) für a und ω, die sich von den in den Formeln (4) gefundenen wesentlich unterscheiden, gestaltet sich die weitere Ableitung des elektrischen Momentes eines Moleküls mit der festen Achsenrichtung $\overline{\vartheta}$ genau so wie früher. Formal mit (58) vollständig im Einklange, erhalten wir dafür — wir beschränken uns auf die Angabe der X-Komponente:

---

1) In der bisherigen Darstellung blieb a konstant ($a = a_0$); der Index 0 wurde durchwegs weggelassen.

2) Näheres in der Dissertation oder bei Sommerfeld II.

$$
(68)\quad \left\{
\begin{aligned}
\mathfrak{M}_x = \frac{e^2 a^2 \mu e^{i\varepsilon t}}{4} \Bigg\{ & \frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - \varepsilon^{-1} v_2)}{u_1 v_1 - \varepsilon^{-1} u_2 v_2} \Big[(E_x + i E_y) \\
& \qquad + E_z \frac{e a^2 \varepsilon}{c \Sigma c_\nu} (H_x + i H_y) \Big] \\
& + \frac{u_1' + v_1' - i(u_2' - \varepsilon v_2')}{u_1' v_1' - \varepsilon u_2' v_2'} \Big[(E_x - i E_y) \\
& \qquad - E_z \frac{e a^2 \varepsilon}{c \Sigma c_\nu} (H_x - i H_y) \Big] \Bigg\} .
\end{aligned}
\right.
$$

Für die Werte der Ausdrücke u_1, $v_1 \ldots$ ergibt sich aber jetzt an Stelle von (55) unter Benutzung der Beziehungen (67):

$$
\begin{aligned}
\sum_1^\mu {}_\nu c_\nu &= - m a^2 p^2 + \frac{e^2}{a} \sigma' = - m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 - \varrho \sigma' \right], \\
&= - m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 \frac{1 - 2r \cos \vartheta}{1 - 2r \cos \vartheta} - \varrho_0 \sigma' (1 - 2r \cos \vartheta) \right],
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
u_1 = u_1' &= - m a^2 (p^2 + \omega^2) + \frac{e^2}{4a} (\sigma - \tau) - \frac{e^2}{a} (\sigma' + \tau') + \frac{e a^2 \omega H_z}{c}, \\
&= - m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 + 1 - \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) + \varrho (\sigma' + \tau') \right. \\
&\qquad \left. - 2r \cos \vartheta \right], \\
&= - m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 \frac{1 - 2r \cos \vartheta}{1 - 2r \cos \vartheta} \right. \\
&\qquad \left. + (1 - 2r \cos \vartheta) \left(1 - \frac{\varrho_0}{4} (\sigma - \tau) + \varrho_0 (\sigma' + \tau') \right) \right],
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
u_2 = - \varepsilon^{-1} v_2 &= - m a^2 2 i \omega p - \frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau) + \frac{i p e a^2 H_z}{c}, \\
&= - m a^2 \omega^2 i \left[2 \frac{p}{\omega} + \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) - 2 \frac{p}{\omega} r \cos \vartheta \right], \\
&= - m a^2 \omega^2 i \left[2 \frac{p}{\omega} \frac{(1 - r \cos \vartheta)(1 - r \cos \vartheta)}{1 - r \cos \vartheta} \right. \\
&\qquad \left. + \frac{1}{4} \varrho_0 (\sigma - \tau) (1 - 2r \cos \vartheta) \right],
\end{aligned}
$$

$$u_2' = -\varepsilon v_2' = -ma^2 2i\omega p + \frac{i\varepsilon^2(\sigma-\tau)}{4a} + \frac{ipea^2 H_z}{c},$$

$$= -ma^2\omega^2 i\left[2\frac{p}{\omega} - \frac{\varrho}{4}(\sigma-\tau) - 2\frac{p}{\omega}r\cos\vartheta\right],$$

$$= -ma^2\omega^2 i\left[2\frac{p}{\omega}(1-r\cos\vartheta)\frac{(1-r\cos\vartheta)}{1-r\cos\vartheta}\right.$$

$$\left. -(1-2r\cos\vartheta)\frac{1}{4}\varrho_0(\sigma-\tau)\right],$$

$$v_1 = v_1' = -ma^2p^2 + \frac{\varepsilon^2}{4a}(2\sigma-\tau),$$

$$= -ma^2\omega^2\left[\left(\frac{p}{\omega}\right)^2\frac{1-2r\cos\vartheta}{1-2r\cos\vartheta}\right.$$

$$\left. -(1-2r\cos\vartheta)\frac{\varrho_0}{4}(2\sigma-\tau)\right],$$

oder da bis auf Größen r^2

$$(1-r\cos\vartheta)^2 = 1-2r\cos\vartheta:$$

$$(69)\quad\left\{\begin{aligned}
&\sum_1^\mu c_\nu = -ma^2\omega^2(1-2r\cos\vartheta)\left[\left(\frac{p}{\omega(1-r\cos\vartheta)}\right)^2 - \varrho_0\sigma'\right],\\
&u_1 = u_1' = -ma^2\omega^2(1-2r\cos\vartheta)\left[\left(\frac{p}{\omega(1-r\cos\vartheta)}\right)^2\right.\\
&\qquad\left. +1 - \frac{\varrho_0}{4}(\sigma-\tau) + \varrho_0(\sigma'+\tau')\right],\\
&u_2 = -\varepsilon^{-1}v = -ma^2\omega^2 i(1-2r\cos\vartheta)\left[\frac{2p}{\omega(1-r\cos\vartheta)}\right.\\
&\qquad\left. +\frac{\varrho_0}{4}(\sigma-\tau)\right],\\
&u_2' = -\varepsilon v_2' = -ma^2\omega^2 i(1-2r\cos\vartheta)\left[\frac{2p}{\omega(1-r\cos\vartheta)}\right.\\
&\qquad\left. -\frac{\varrho_0}{4}(\sigma-\tau)\right],\\
&v_1 = \quad v_1' = -ma^2\omega^2(1-2r\cos\vartheta)\left[\left(\frac{p}{\omega(1-r\cos\vartheta)}\right)^2\right.\\
&\qquad\left. -\frac{(2\sigma-\tau)}{4}\varrho_0\right].
\end{aligned}\right.$$

Ebenso wie aus den Formeln (55a) lassen sich nunmehr die Quotienten

$$\frac{Z_1}{N_1} = \frac{u_1+v_1+i(u_2-\varepsilon^{-1}v_2)}{u_1v_1-\varepsilon^{-1}u_2v_2}$$

und

$$\frac{Z_2}{N_2} = \frac{u_1' + v_1' + i(u_2' - v_2')}{u_1' v_1' - u_2' v_2'}$$

sehr einfach darstellen. Wir können offenbar ihre Berechnung auf die des früheren Falles zurückführen, indem wir ersetzen:

$$\frac{p}{\omega_0} \quad \text{durch} \quad \frac{p}{\omega(1 - r\cos\vartheta)}$$

oder

$$\frac{s \mp \omega_0(1 + r\cos\vartheta)}{\omega_0} \text{ durch } \frac{s}{\omega_0(1 + 4r\cos\vartheta)(1 - r\cos\vartheta)} \mp \frac{1}{1 - r\cos\vartheta}$$

$$\frac{s}{\omega_0} \mp r\cos\vartheta \quad \text{durch} \quad \frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(3\frac{s}{\omega_0} \pm 1\right).$$

Berücksichtigen wir ferner die Verschiedenheit des Faktors vor den eckigen Klammern in (69) und (55a), so wird unter Benutzung der in Gleichung (57) eingeführten Funktion $f(x)$:

$$\frac{Z_1}{N_1} = -\frac{2}{m a^2 \omega^2} \frac{f\left[\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 + 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 - 2r\cos\vartheta},$$

$$\frac{Z_2}{N_2} = -\frac{2}{m a^2 \omega^2} \frac{f\left[-\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 - 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 - 2r\cos\vartheta},$$

oder wenn wir noch ω^2 durch ω_0 ausdrücken:

$$\omega^2 = \omega_0^2(1 + 4r\cos\vartheta)^2 = \omega_0^2(1 + 8r\cos\vartheta),$$

70)
$$\begin{cases} \frac{Z_1}{N_1} = -\frac{2}{m a^2 \omega_0^2} \frac{f\left[\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 + 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{(1 + 6r\cos\vartheta)}, \\ \frac{Z_2}{N_2} = -\frac{2}{m a^2 \omega_0^2} \frac{f\left[-\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 - 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{(1 + 6r\cos\vartheta)}. \end{cases}$$

Ähnlich erhalten wir mit Hilfe der Beziehung (57a) für die Summe

$$
(71)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{\sum c_\nu} = -\dfrac{1}{m\,a^2\,\omega^2(1-2r\cos\vartheta)}\,\dfrac{1}{\left(\dfrac{s}{\omega_0(1-r\cos\vartheta)}\right)^2 - \varrho_0\,\sigma'}\,, \\[2ex] \dfrac{1}{\sum c_\nu} = -\dfrac{1}{m\,a^2\,\omega_0^2(1+6r\cos\vartheta)}\,\varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}(1-3r\cos\vartheta)\right). \end{cases}
$$

Indem wir wiederum Größen r^2 vernachlässigen, ergibt sich aus (68), (70) und (71) für das elektrische Moment eines Moleküls mit der Achsenrichtung ϑ:

$$
(72)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -\dfrac{e^2\mu\,e^{ist}}{2m\,\omega_0^2}\left\{\dfrac{f\left[\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1+3\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1+6r\cos\vartheta}(E_x+iE_y)\right. \\[2ex] \qquad + \dfrac{f\left[-\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1-3\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1+6r\cos\vartheta}(E_x-iE_y) \\[2ex] \qquad - \varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right)\dfrac{e}{m\,c\,\omega_0}\cdot\dfrac{s}{\omega_0}E_z\left[(H_x+iH_y)f\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right. \\[2ex] \qquad\qquad \left.\left. -(H_x-iH_y)f\left(-\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right]\right\}, \end{cases}
$$

$$
(72)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_y = -\dfrac{e^2\mu\,e^{ist}\,i}{2m\,\omega_0^2}\left\{-\dfrac{f\left[\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1+3\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1+6r\cos\vartheta}(E_x+iE_y)\right. \\[2ex] \qquad + \dfrac{f\left[-\dfrac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1-3\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1+6r\cos\vartheta}(E_x-iE_y) \\[2ex] \qquad + \varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right)\dfrac{e}{c\,m\,\omega_0}\,\dfrac{s}{\omega_0}E_z\left[(H_x+iH_y)f\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right. \\[2ex] \qquad\qquad \left.\left. +(H_x-iH_y)f\left(-\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right]\right\}, \\[2ex] \mathfrak{M}_z = -\dfrac{e^2\mu\,e^{ist}}{m\,\omega_0^2}\left\{\dfrac{\varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}(1-3r\cos\vartheta)\right)}{1+6r\cos\vartheta}E_z\right. \\[2ex] \qquad - \dfrac{1}{2}\varphi\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right)\dfrac{e}{c\,m\,\omega_0}\,\dfrac{s}{\omega_0}\left[(H_x-iH_y)(E_x+iE_y)f\left(\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right. \\[2ex] \qquad\qquad \left.\left. -(H_x+iH_y)(E_x-iE_y)f\left(-\dfrac{s}{\omega_0}\right)\right]\right\}. \end{cases}
$$

Vergleichen wir nun unser Resultat (72) mit dem entsprechenden früheren (58), so zeigt sich eine vollständige Übereinstimmung in dem Aufbau der beiden Formeln. Ersetzen wir daher in (58) und in den daraus folgenden Gleichungen für die Differenz $n_-^2 - n_+^2$:

$$f\left(\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right) \quad \text{durch} \quad \frac{f\left[\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 + 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r\cos\vartheta},$$

$$f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\right) \qquad \frac{f\left[-\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 - 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r\cos\vartheta},$$

ferner in $\mathfrak{M}_s$

$$\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) E_s \qquad \frac{\varphi\left[\frac{s}{\omega_0}\left(1 - 3r\cos\vartheta\right)\right]}{1 + 6r\cos\vartheta} E_s,$$

so liefert uns diese Substitution ohne weiteres den Wert von $n_-^2 - n_+^2$ für unseren jetzigen Fall. Wir entnehmen also der Beziehung (64b):

$$(73)\quad \left\{ n_-^2 - n_+^2 = \frac{4e^2\mu\pi N}{m\omega_0^2} \left\{ \gamma_3 \left[\frac{f\left[\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 + 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r\cos\vartheta} - \frac{f\left[-\frac{s}{\omega_0} - r\cos\vartheta\left(1 - 3\frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r\cos\vartheta} \right] + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{eH}{cm\omega_0} \frac{s}{\omega_0} (1 - \gamma_3^2) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}_m \right.$$

Die Größe

$$\frac{\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}(1 - 3r\cos\vartheta)\right)}{1 + 6r\cos\vartheta}$$

tritt in dem Ausdrucke für $n_+^2 - 1$ [Gleichung (64)] bzw. in $n_-^2 - 1$ [Gleichung (63a)] beidemal mit dem Faktor $2(1 - \gamma_3^2)$ behaftet auf, fällt also für die Differenz $n_+^2 - n_-^2$ fort. Aus Gleichung (78) folgt bis auf Größen r^2:

$$n_-^2 - n_+^2 = \frac{4\pi N\mu e^2}{m\omega_0^2}\left\{\gamma_3(1-6r\gamma_3)\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right.\right.$$
$$- r\gamma_3\left(1+3\frac{s}{\omega_0}\right)f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + r\gamma_3\left(1-3\frac{s}{\omega_0}\right)f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\Big]$$
$$\left.\left. + 2r\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{s}{\omega_0}(1-\gamma_3^2)\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right]\right\}_m,$$

und unter Benutzung der gemittelten Werte:

$$\{\gamma_3\}_m = 0; \quad \{\gamma_3^2\}_m = \tfrac{1}{3},$$

$$(74)\quad \left\{\begin{aligned} n_-^2 - n_+^2 = \frac{4\pi N\mu e^2 r}{3m\omega_0^2}\Big\{ & 4\frac{s}{\omega_0}\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] \\ & - 6\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] \\ & - \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] - 3\frac{s}{\omega_0}\left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right]\Big\}. \end{aligned}\right.$$

Daraus und aus (61) finden wir schließlich für die Verdetsche Konstante:

$$(75)\quad \left\{\begin{aligned} V &= \frac{2}{3}\frac{\pi}{c^2}\frac{Ne}{\omega_0^2}\left(\frac{e}{m}\right)^2\mu\frac{s}{\omega_0}\Phi, \\ \Phi &= -\frac{3}{2}\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\frac{s}{\omega_0}\left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right)\right. \\ &\quad \left. + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] - \frac{1}{4}\left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right] \\ &\quad - \frac{3}{4}\left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)\right]\cdot\frac{s}{\omega_0}. \end{aligned}\right.$$

Wie in Formel (66) erscheint die Verdetsche Konstante V wiederum nur abhängig außer von universellen Größen von den Modellfunktionen f und φ und der Elektronenzahl μ; auch die rationale Abhängigkeit von dem Quadrate der Frequenz $(s/\omega_0)^2$ ist erhalten geblieben. Es frägt sich nun, wie stimmt die Beziehung (75) mit den Beobachtungen zusammen? Nach den Rechnungen Sommerfelds[1]) ergibt sich hierfür ein völlig negatives Resultat; unsere in diesem letzten Abschnitte vorausgesetzte quantentheoretische Anschauung wird im Einklange mit der Theorie der adiabatischen Invarianten durch die Erfahrung nicht bestätigt.

1) Sommerfeld II. p. 530.

§ 13. Verdetsche Konstante für den Fall paramagnetischer Einstellung der Moleküle.

Anhangsweise soll hier noch eine Formel für die magnetische Drehung bei paramagnetischer Einstellung der Moleküle abgeleitet werden zur Begründung der Schlüsse, die Sommerfeld[1]) für den paramagnetischen Sauerstoff zieht. Offenbar bleibt unter Voraussetzung des früheren richtigen Quantenansatzes die Berechnung von $n_-^2 - n_+^2$ bis zur Mittelung über die Koordinate ϑ (geograph. Breite), also bis Gleichung (65) ungeändert, sofern man nur in Gleichung (60) und in den folgenden Beziehungen das mittlere elektrische Moment der Volumeinheit $\mathfrak{P} = N\overline{\mathfrak{M}}$ entsprechend der Wahrscheinlichkeit einer Einstellung von dN-Molekülen in den Lagenbereich $(\cos\vartheta, d\cos\vartheta)$ ersetzt durch das über alle möglichen Richtungen des Raumes zu erstreckende Integral $\mathfrak{P} = \int dN \cdot \mathfrak{M}$ oder:

$$(76)\qquad \begin{cases} \mathfrak{P} = N\{\mathfrak{M}\}_m, \\ \{\mathfrak{M}\}_m = \int \frac{dN}{N}\mathfrak{M}. \end{cases}$$

In den Gleichungen (65) bedingt dann dieser Ansatz lediglich die folgende Bedeutung für $\{\gamma_3\}_m$ und $\{\gamma_3^2\}_m$:

$$(77)\qquad \begin{cases} \{\gamma_3\}_m = \int_{-1}^{+1} \gamma_3 \frac{dN}{N}, \\ \{\gamma_3^2\}_m = \int_{-1}^{+1} \gamma_3^2 \frac{dN}{N}. \end{cases}$$

Nach der Langevinschen Theorie (vgl. Sommerfeld II, Gleichung (70) lautet die Verteilungsfunktion in der dort angezeigten Potenzentwicklung der Exponentenfunktion

$$(78)\qquad \frac{dN}{N} = \frac{1}{2}(1 + p\tau\gamma_3)\,d\gamma_3,$$

wobei p sich ausdrückt durch die Temperatur T, die Boltzmannsche Konstante k und das Elementarmoment des paramagnetischen Moleküls M

$$p = \frac{MH}{kT \cdot r} \cdot \tag{78a}$$

H ist wieder die Stärke des magnetischen Feldes, r unsere frühere Größe (4a). Wie bei Sommerfeld l. c. angeführt ist, folgt dann für $\{\gamma_3\}_-$ und $\{\gamma_3^2\}_-$

$$\begin{cases} \{\gamma_3\}_- = \frac{1}{3} p \cdot r, \\ r\{\gamma_3\}_-^2 = \frac{r}{3}. \end{cases} \tag{77a}$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (65) ein, so erhalten wir unmittelbar die von Sommerfeld benutzte Beziehung

$$\begin{aligned} n_-^2 - n_+^2 = \frac{16\pi}{3} \frac{N\mu e^3 r}{m\omega_0^2} \Big\{ & \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \\ & - \frac{1}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] + \frac{p}{4} \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \Big\}. \end{aligned} \tag{78}$$

Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit enthält die Ableitung der Verdetschen Konstanten eines Gases und bezweckt, formelmäßige Ergänzungen zu liefern zu einer von Hrn. Sommerfeld in diesen Annalen veröffentlichten Untersuchung über die Dispersion der Gase. Zugrunde gelegt ist das Modell eines symmetrischen Bohrschen Moleküls, bestehend aus μ in einem Ringe rotierenden Elektronen und zwei in der Ringachse symmetrisch gelegenen Kernen. Durch das Feld der Lichtwelle und die gleichzeitige Einwirkung des homogenen Magnetfeldes wird die Bewegung der Elektronen gestört; die Störungsgleichungen lassen sich durch schrittweise Näherung integrieren. Die das H_2-Molekül betreffenden Rechnungen von Hrn. Scherrer werden berichtigt und verallgemeinert, der dort vertretene Quantenansatz, welcher mit der Adiabatenhypothese übereinstimmt, wird bestätigt, ein anderer Quantenansatz durch Vergleich mit der Erfahrung zurückgewiesen. Anhangsweise werden die gewonnenen Resultate noch übertragen auf den Fall der paramagnetischen Einstellung der Moleküle im Magnetfelde. Die Schlußformel für die Verdetsche Konstante V enthält nur universelle Größen und ist wie die gewöhnliche Dispersionsformel mit den Sommerfeldschen Modellfunk-

tionen f und φ gebildet. Wegen des Vergleichs von V mit der Erfahrung und der daraus folgenden Schlüsse bezüglich der Konstitution gewisser Moleküle wird auf Sommerfeld verwiesen.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrat Sommerfeld auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für sein hilfsbereites Interesse an dieser Arbeit auszusprechen.

München, Institut für theoret. Physik.

(Eingegangen 6. Juni 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. [illegible].

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen
und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

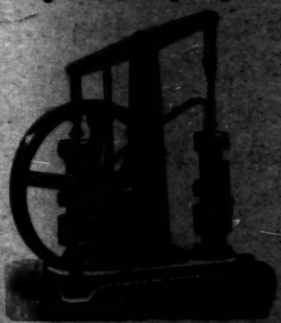
System Pfeiffer, D.R.P. — **System Gaede, D.R.P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter u. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

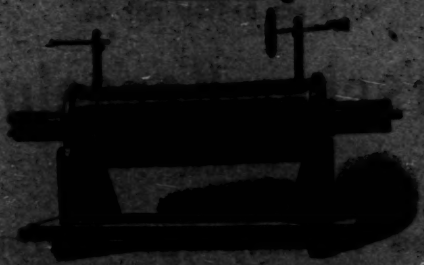
Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. O. Lehmann. Zur Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten 321
2. Gerhard C. Schmidt. Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. (Dritte Abhandlung.) 341
3. O. Hardtke. Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs 365
4. O. Hardtke. Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Schicht 383
5. G. Borelius. Prüfung der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität durch Messungen an Peltierwärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die letzteren nach einer neuen Methode . . . 388

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Zur Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten;* von O. Lehmann.

Denkt man sich einen kleinen Teil einer gewöhnlichen amorphen, in Strömung befindlichen Flüssigkeit etwa durch auffallende Färbung oder einen trübenden Niederschlag in seiner Abgrenzung gegen die übrige Masse erkennbar gemacht, so wird dessen Form immer dieselbe bleiben, soweit das Stromfeld homogen ist; sie wird sich aber fortdauernd ändern in der Nähe von Quellen oder Senken sowie von Wirbeln. Gleiches gilt, wenn man diesen umgrenzten Flüssigkeitsteil ersetzt durch eine chemisch anders beschaffene Flüssigkeit, welche aber gleiches spezifisches Gewicht und gleiche innere Reibung besitzt wie die umgebende, vorausgesetzt, daß sie ebenfalls amorph ist. Die Formänderungen werden genau dieselben sein wie im ersten Fall, da nur die genannten Konstanten in die hydrodynamischen Gleichungen eingehen.

Anfänglich war ich der Meinung, auch für schleimig-kristallinische Flüssigkeiten könne noch gleiches angenommen werden, auch solche flüssigen Kristalle strömten unter solcher Formänderung mit der umgebenden Flüssigkeit, *als ob sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile dieser Flüssigkeit selbst wären.*[1]) Genauere Beobachtungen z. B. beim Einsaugen in eine Kapillare[2]) ergaben aber, daß die Anisotropie der inneren Reibung und deren Änderung durch die Strömung (die erzwungene Homöotropie[3]) von wesentlichem Einfluß sind, die Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten von derjenigen amorpher somit erheblich abweichen muß.[4])

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 472. 1889.

2) Derselbe, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. p. 333. Anm. 2. Wiesbaden 1918.

3) Vgl. l. c. p. 337 u. Physik. Zeitschr. 19. p. 73 § 16. 1918.

4) Vgl. auch Ph. Forchheimer, Hydraulik. p. 1 u. 24. Leipzig, Teubner 1914.

Das wasserärmere Hydrat von H. Sandqvists 10-Bromphenantren-3-oder-6-sulfosäure[1]), welches ich anfänglich zu den schleimig-flüssigen Kristallen rechnete, das aber in Wirklichkeit den zähflüssigen zuzuzählen ist, die stetige Übergänge zu den plastischen festen Kristallen[2]) bilden, erinnert in seinem Verhalten beim Strömen teils an das Verhalten der schleimig-flüssigen Kristalle, teils an das der plastisch-festen.

In allen Fällen weckt der deformierende ungleichmäßige hydrodynamische Druck der umgebenden Flüssigkeit in dem deformierten Kristall zunächst elastische Gegenspannung; doch tritt sofort völlige Relaxation ein.

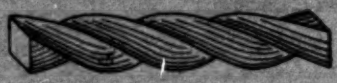


Fig. 1.

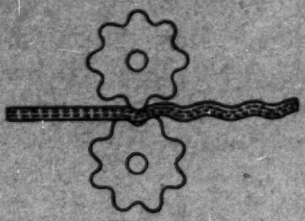


Fig. 2.

Würde man z. B. einen plastischen Kristall von der Form eines quadratischen Prismas um seine Achse verdrillen (Fig. 1), so würde nur momentan Torsionselastizität auftreten, und die aufgezwungene verdrillte Form würde nach Beseitigung der tordierenden Kraft nicht wieder verschwinden. Würde man ein solches Prisma zwischen zwei zahnradartigen Walzen durchgehen lassen (Fig. 2), so würde es ebenfalls die aufgezwungene Wellenform dauernd behalten, und, wenn es ursprünglich zwischen gekreuzten Nicols Auslöschungen parallel und quer zur Längsrichtung zeigte, alsdann wellenförmige Orientierung derselben aufweisen, wie sie in der Figur durch die den Kanten parallel laufenden gestrichelten Wellenlinien angedeutet ist, vorausgesetzt, daß nicht auch Homöotropie I. und II. Art (l. c. Anm. 2) auftreten.

Bei den zäh- und schleimig-flüssigen Kristallen läßt sich letztere Voraussetzung nicht machen, da besonders die erzwungene Homöotropie I. Art in besonders auffälliger Weise sich geltend macht und erhebliche Komplikationen bedingt. Sie besteht darin, daß sich die Moleküle bei der Verschiebung ähnlich verhalten wie die Lenkrollen einer Rollkarre, welche sich

1) K. Sandqvist, Kolloidzeitschr. 19. p. 113. 1916; O. Lehmann, Ann. d. Phys. 55. p. 81. 1918.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 50. p 576 u. 599. 1916.

in die Richtung des geringsten Widerstandes einstellen, nämlich so, daß ihre Drehachse quer zur Gleitrichtung wird. Zum genaueren Studium könnte man eine Schicht der zu untersuchenden kristallinischen Flüssigkeit auf Quecksilber schwimmen lassen, wie ich es bei Beobachtung wirbelartiger Strömungen früher getan habe[1]), um so die störende Reibung

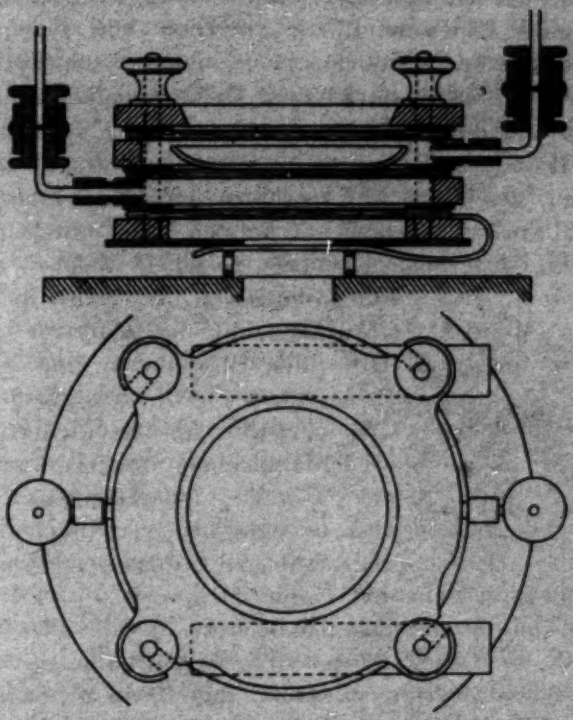


Fig. 8.

auf der Bodenfläche auf ein Mindestmaß zu verringern. Für mikroskopische Beobachtung konstruierte ich den in Fig. 8 dargestellten Apparat, der sich auch zu anderen Versuchen über Deformation flüssiger Kristalle eignet und zum Unterschiede von dem früher angegebenen Reibungsdeformatorium[2]) als *Strömungsdeformatorium* bezeichnet werden könnte.

---

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle p. 91. 1904. J. Frick u. O. Lehmann, Physik. Technik I (2) p. 757 Fig. 2261; II (2) p. 1315. 1909.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. p. 734. 1915.

Der Objektträger ist eine kreisrunde Glasscheibe von 65 mm, welche in der Mitte fein durchbohrt ist. Als Deckglas dient ein flaches Uhrglas von 47 mm Durchmesser mit der konvexen Seite aufgesetzt. Sowohl über wie unter dem Objektträger ist eine Luftkammer hergestellt durch einen anliegenden Messingring mit aufgelegter Glasplatte von gleicher Größe wie der Objektträger. Diese werden angepreßt durch vier Schrauben, welche durch die Ösen von zwei Messingringen geführt sind, zwischen welche das ganze System eingeklemmt ist. Zwischen je zwei Berührungsflächen sind zur Dichtung und gleichmäßigen Druckverteilung doppelte Ringe aus paraffiniertem Papier gelegt. Die Ösen des oberen Preßringes sind geschlitzt, um denselben leicht abnehmen und so zu dem Präparat gelangen zu können. Der untere Preßring ist mit zwei federnden Klemmen versehen, welche beim Aufschieben des Ganzen von unten gegen den drehbaren Objekttisch des Mikroskops drücken und den Apparat genügend festhalten, ohne das Hin- und Herschieben und Entfernen desselben erheblich zu beeinträchtigen. Die beiden Luftkammern sind durch eingeschraubte Ansatzröhrchen und mit diesen verbundene Stoßbüchsenklemmen mittels 8 mm weiter biegsamer Kupferröhrchen[1]) mit einer kleinen Handluftpumpe ohne Ventile aber mit Hähnen verbunden oder mittels des Druckveränderungsapparates, bestehend aus Druck- und Saugwindkesseln und Hahnsystem, wie ich es früher zur Messung von Dampftensionen benutzte.[2])

Wird der Druck in der oberen Luftkammer erhöht, in der unteren erniedrigt, so strömt das Präparat, falls es eine amorphe Flüssigkeit ist, naturgemäß radial vom Umfange des Deckglases gegen die Mitte zu. Bei umgekehrter Druckverteilung wird auch die Strömungsrichtung die umgekehrte. Durch fortgesetzte Hin- und Herbewegung des Pumpenkolbens oder entsprechende Betätigung der Hähne kann man somit das Präparat in beständig oszillierender Strömung gegen die Mitte hin und zurück erhalten und den Verlauf der Strö-

1) Wie sie Louis Runge, Mannheim, Augartenstr. 55, für Gasstoffglühlichtleitungen liefert.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. 2. p. 77. 1882; Molekularphysik 2. p. 144. 1905; J. Frick u. O. Lehmann, Physik. Technik I (2) p. 1078. Fig. 2910. 1905.

mungslinien und die Gestaltänderung einzelner (etwa durch verschiedene Lage der Auslöschungsrichtungen unterschiedener) Partien sowie deren Strukturänderung beobachten.

Störend ist freilich die Reibung an den begrenzenden Glasflächen, welche bei dem oben erwähnten makroskopischen Apparate dadurch unmerklich gemacht war, daß als untere Begrenzungsfläche Quecksilber, als obere Luft diente. Man wird indes bei den in Betracht kommenden mikroskopisch kleinen Flächen und sehr dünnen Schichten annehmen können, daß sie überall gleichmäßig ist und die Strömung nur insoweit beeinflußt, als ein entsprechend höherer Druck aufgewendet werden muß, um die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie ohne äußere Reibung zu erzielen.

H. Sandqvists zähflüssig-kristallinisches wasserärmeres Hydrat der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure zwischen die beiden Glasplatten gebracht, zeigt zunächst entsprechend seiner Fächer- und Zwillingsstruktur[1]) gleichmäßige Aggregatpolarisation. Sobald man aber den Druck wirken läßt, tritt da und dort wesentliche Verminderung der inneren Reibung infolge von erzwungener Homöotropie ein und man sieht, wie Fig. 4 andeutet, annähernd aber nicht vollständig radial verlaufende Adern auftreten, welche sich optisch wie die „öligen Streifen" verhalten, d. h. Auslöschungen längs ihrer Richtung und quer dazu zeigen und die ruhenden Gebiete mit Aggregatpolarisation (in Fig. 2 durch Punktierung wiedergegeben) umfließen, ähnlich wie die Verzweigungen eines Flusses die dazwischen befindlichen Inseln. Jede Ader besteht aus mehr oder minder zahlreichen parallel verlaufenden Stromfäden, deren Geschwindigkeit eine erheblich verschiedene sein kann, obschon sie sich in ihrem ganzen Verlaufe unmittelbar berühren. Bei gewöhnlichen amorphen Flüssigkeiten treten solche Unstetigkeiten der Geschwindigkeitsverteilung nicht auf, weder die ruhenden Inseln noch die verschieden rasch bewegten nebeneinander verlaufenden Stromfäden. Leider ist es nicht möglich, die Formänderung einzelner in einer iso-

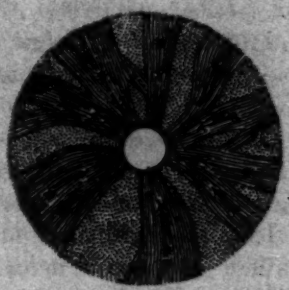


Fig. 4.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 55. p. 83. 1918.

tropen Flüssigkeit schwebender Kristalle der genannten Substanz während der Strömung zu verfolgen, da sie sich nicht genügend groß und homogen ausbilden. Ebensowenig war dies bisher bei einer anderen zähflüssig-kristallinischen Substanz möglich, da Ammoniumnitrat und Jodsilber regulär kristallisieren, also keine optische Untersuchung zulassen und saures Ammoniumoleat ebenfalls zu unvollkommen kristallisiert.

Von den weichen festen und den zähflüssigen Kristallen unterscheiden sich nun die schleimig- und tropfbar-flüssigen sehr wesentlich dadurch, daß die molekulare Richtkraft bei Störung Gleichrichtung der Moleküle (*spontane Homöotropie*) erstrebt, welche schon durch optische Anisotropie zum Ausdruck kommt, sodann aber durch Anisotropie der Expansivkraft, welche vermutlich die Ursache der „Gestaltungskraft" ist, die sich bei den zähflüssigen Kristallen nicht zeigt. Ein durch Zerreißen gebildeter Fetzen eines zähflüssigen Kristalls in indifferenter Flüssigkeit schwebend, nimmt nicht wie ein solcher eines schleimig-flüssigen von selbst normale Gestalt an. Auf die schleimig-flüssigen Kristalle wirken ferner nicht nur die eigenen, sondern auch fremde Richtkräfte ein, weshalb sie, z. B. mit Glas in Berührung kommend, sich an dieses *anschmiegen*, derart, daß ihre Längsachse oder *optische Achse senkrecht zum Glase wird*. Auch die Oberflächenspannung allein kann hier deformierend wirken, während sie bei den zähflüssigen Kristallen, welche in Berührung kommend nicht zusammenfließen wie die schleimig-flüssigen, kaum in Betracht kommt.

Schon bei diesem Zusammenfließen der schleimig-flüssigen Kristalle macht sich ihre Anisotropie in auffälliger Weise geltend, und zwar so, daß man nicht einfach von einer Anisotropie der inneren Reibung sprechen kann. Fließen ein rot- und ein grüngefärbter Öltropfen zusammen, sei es freischwebend oder linsenförmig auf Wasser ausgebreitet, so bilden sie nach dem Zusammenfließen einen gleichgestalteten kugel- bzw. linsenförmigen Tropfen, in welchem ihre Grenze, solange sie nicht durch Diffusion verwischt ist, deutlich erkannt werden kann (Fig. 5 a, b). Gleiches würde für gleichgeformte schleimig-flüssige Kristalle gelten, falls die Schraffierung der Figur die Richtung der blättchenförmigen Mole-

küle bedeutet; denn nach den gemachten Beobachtungen[1]) können sich diese leicht parallel ihrer Fläche aneinander verschieben. Wäre aber die Orientierung der flüssigen Kristalle die in Fig. 6 a, b angedeutete, so wäre das Zusammenfließen fast unmöglich. Das Gebilde bliebe eine Doppelkugel; denn das Einfließen des kleinen Tropfens in den großen würde eine Verschiebung der Blättchen senkrecht zu ihrer Breitseite erfordern, welche viel schwieriger erfolgt und zunächst zu einer *doppeltkonischen Strukturstörung* Anlaß gibt, indem die Moleküle versuchen, in Parallelstellung zu kommen. Man kann diese Struktur auch als *Fächerstruktur* analog der bei zähtlüssigen Kristallen zu beobachtenden auffassen, insofern die Molekülachsen (optischen Achsen) sich fächerförmig um die Punkte des Berührungskreises der beiden Kugeln ordnen.[2])

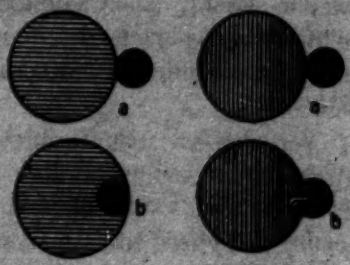


Fig. 5.

Fig. 6.

Die molekulare Richtkraft, welche spontane Homöotropie anstrebt, sucht wohl eine solche konische Störung zu beseitigen, indem sie den Radius des Ringes verkleinert.[3]) Dadurch würde aber neuer Anlaß zur Bildung einer konischen Störung gegeben; die Beseitigung wird deshalb nicht erreicht. Die doppeltkonische Störung erscheint als eine *stabile Molekularanordnung*, welche trotz der thermischen Bewegung der Moleküle erhalten bleibt und weitere Parallelrichtung und somit weiteres Zusammenfließen der beiden Kristalle trotz der Wirkung der Oberflächenspannung hindert. Es bildet sich eine Art Gleichgewicht zwischen letzterer und der wohl auf Anisotropie der Expansivkraft beruhenden, entgegengesetzt wirkenden Kraft aus, welchem die Doppelkugel ihre Form verdankt, deren Ursache man auch als „Gestaltungskraft" bezeichnen kann.

In Wirklichkeit sind die schleimig-flüssigen Kristalle nicht kugelförmig und dementsprechend die Erscheinungen des Zusammenfließens komplizierter, falls die Verschiebung nicht

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 14. p. 1133, Fig. 3a u. b. 1913.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22, Taf. 4, Fig. 24.

3) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. p. 741 Anm. 1, p. 763, 764. 1915.

in der Ebene der Molekülblättchen stattfindet. Es ergeben sich die wiederholt beschriebenen puppenförmigen Gebilde mit mehr oder weniger konischen Störungen.[1]) Meine frühere Annahme, das Auftreten konischer Störungen sei durch hemimorphe Gestalt der Moleküle bedingt[2]), scheint sich indes nicht zu bestätigen. Es genügt anscheinend eine Strömung, welche die Moleküle erheblich aus der parallelen Stellung entfernt.

Genauere Beobachtungen hierüber lassen sich mittels des früher beschriebenen Kapillarrotators[3]) ausführen, wenn man das freie, mit Griff versehene Ende des Messingröhrchens, in welches die Glaskapillare eingeführt ist, mit einer Verstärkung versieht, über welche sich ein sehr dünner, aber widerstandsfähiger Gummischlauch ziehen läßt, dessen anderes Ende mit einer kleinen Handluftpumpe[4]) mit Hähnen (ohne Ventile) in Verbindung steht. Als Präparat kann man z. B. Ammoniumoleathydrat oder Lecithinhydrat verwenden. Letzteres ist vorzuziehen, weil es sich nicht durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft verändert. Als Lösungsmittel dient verdünnter Alkohol. Die lichte Weite der Glaskapillare betrug bei meinen Versuchen 0,11 mm. Man verrührt Lecithin mittels eines Hornspatels mit soviel verdünntem Alkohol, daß einzelne Brocken ungelöst bleiben, führt dann die Kapillare ein, legt das Deckglas auf, erwärmt, bis sich die Brocken fast ganz gelöst haben, bewirkt durch Verschieben des Deckglases des Pumpenkolbens gleichmäßige Konzentrationsverteilung der Lösung außerhalb und in der Kapillare und läßt wieder abkühlen. Die schleimig-flüssigen Kristalle des Lecithins scheiden sich dann in Form langer, spitziger Stäbchen ganz ähnlich derjenigen des Ammoniumoleats aus und setzen sich sowohl an der inneren wie an der äußeren Wandung der Kapillare senkrecht zu deren Oberfläche an (Fig. 7), weil die Adsorptions-

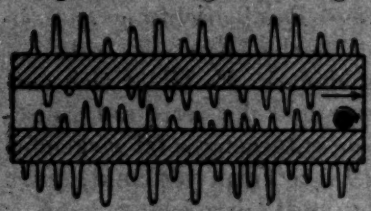


Fig. 7.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 35. p. 211. 1911.
2) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. p. 740. 1915.
3) l. c. p. 734 Fig. 3.
4) Ich benutze eine solche, wie sie von Duboscq zur Demonstration der Wirkungsweise der magischen Spiegel hergestellt wird.

kraft des Glases die Molekülblättchen nötigt, sich der Glasfläche anzuschmiegen.[1]) Die auf der äußeren Fläche angesetzten Kriställchen, welche die Beobachtung stören, beseitigt man durch Zugabe von etwas Alkohol und bringt sodann die Flüssigkeit in der Kapillare durch Hin- und Herschieben des Pumpenkolbens in Strömung. Ein loses Partikelchen kommt dabei, wie in Fig. 7 rechts angedeutet ist, falls die Strömung von links nach rechts stattfindet und dasselbe der unteren Wand näher ist, im Sinne des Uhrzeigers in Rotation. Die Strömungsgeschwindigkeit ist also infolge der Reibung — wie zu erwarten — in der Achse der Röhre größer als an der Wandung. Die am Glase haftenden flüssigen Kriställchen bewegen sich an ihrer Ansatzfläche natürlich gar nicht; das andere Ende verschiebt sich aber um so stärker, je länger sie sind.

Bei kurzen, dicken Kriställchen und geringer Strömungsgeschwindigkeit ändern sich die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nicols (parallel und senkrecht zur Glasfläche) nicht; es findet somit einfach eine Parallelverschiebung der Molekularblättchen in der Richtung der Strömung statt, wie sich aus ihrer Eigenschaft, mit den Flächen leicht aneinander zu gleiten, da die Strömung in gleicher Richtung erfolgt, von selbst ergibt (Fig. 8 a u. b).

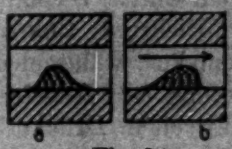


Fig. 8.

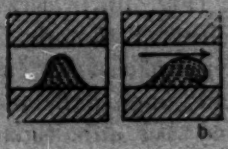


Fig. 9.

Bei größerer Strömungsgeschwindigkeit macht sich das in Fig. 7 rechts angedeutete Rotationsbestreben beim oberen Teil des Kriställchens geltend, so daß die parallele Lage der Molekülblättchen nicht erhalten bleibt, sondern eine Art Fächerstruktur entsteht, während sich die Kuppe nach rechts überwölbt, wie in Fig. 9 a u. b dargestellt ist. Die Entstehung der Fächerstruktur ist also auch hier unabhängig von hemimorpher Beschaffenheit der Moleküle; sie ist vielmehr

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 19. p. 73. § 8. Fig. 9. 1918; Die Lehre von den flüssigen Kristallen p. 299. § 11. Fig. 42. 1918.

lediglich die Folge der leichten Verschiebbarkeit der Molekülblättchen parallel ihrer Fläche und des durch die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit von der Achse gegen die Wandung der Röhre bedingten Rotationsbestrebens.

Bilden sich derartige dicke, flüssige Kristalle an gegenüberliegenden Stellen der Rohrwandung, so fließen sie zu einer kurzen Flüssigkeitssäule zusammen, welche an beiden Enden entsprechend dem kapillaren Randwinkel und dem Durchmesser der Kapillare von fast halbkugelförmigen (etwas flacheren) Menisken begrenzt ist. Entsprechend der radialen Lage der optischen Achsen zeigt dieselbe zwischen gekreuzten Nicols, wenn die Rohrachse unter 45° gegen die Nicoldiagonalen gerichtet ist, in der Mitte einen schwarzen Streifen und zu beiden Seiten desselben die Interferenzfarben I. Ordnung bis Rot oder Violett und dann entsprechend der abnehmenden

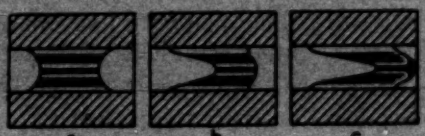


Fig. 10.

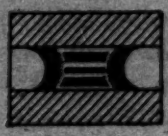


Fig. 11.

Dicke gegen die Wandung hin wieder Rot, Gelb und Grau I. Ordnung (Fig. 10a). Erzeugt man durch Verschiebung des Pumpenkolbens Strömung in der Richtung links-rechts, so vertieft sich zunächst der linke Meniskus, während der rechte sich abflacht, ohne daß eine Änderung der Interferenzfarben eintritt, und bei anhaltendem schwachen Drucke kann die Flüssigkeitssäule in dieser Form ohne Strukturänderung in der Röhre weiterwandern. Bei stärkerem Drucke tritt aber an dem Meniskus rechts eine Vorwölbung ein (Fig. 10b), in welcher die Struktur schließlich in Fächerstruktur übergeht (Fig. 10c), wenn sich Rotation infolge der größeren Geschwindigkeit in der Achse einstellt. Die Bildung der Fächerstruktur wird begünstigt durch Anschmiegung der Moleküle an die Grenzfläche gegen Luft, die bei nicht völliger Homogenität der Masse auch schon im Ruhezustande sich an den Menisken in Form einer zu derselben senkrechten Streifung (Fig. 11) geltend macht. Vermutlich ist am Rande der Menisken, dem Kräfteparallelogramm entsprechend, die Streifung mehr normal

zum Glase gerichtet; doch läßt sich dies nicht direkt beobachten, da die Randschicht zu dünn ist.

Würde man in die Kapillare einen konaxialen Glasstab einführen, so würde dadurch die radiale Anordnung der optischen Achsen natürlich nicht gestört, da sich die Moleküle in gleicher Weise an die Oberfläche des Glasstabes anschmiegen. In der Richtung der Rohrachse gesehen, müßte sich also ein schwarzes Kreuz wie bei Fig. 12 zeigen. Läßt man den Glasstab um seine Achse rotieren, so wird wegen der leichten Verschiebbarkeit der Molekülblättchen längs ihrer Fläche ebenfalls keine Änderung eintreten. Ist die flüssig-kristallinische Schicht sehr dünn, so hat man dann den Fall einer sich in ihrem Lager drehenden Achse mit flüssig-kristallinischem Schmiermittel. Letzteres nimmt also von selbst solche Struktur an, daß der Reibungswiderstand den kleinstmöglichen Wert erhält. Die Schmierschicht stellt einen homogenen flüssigen Kristall dar von gleicher Struktur, wie sie hohlen Myelinformen zukommt.

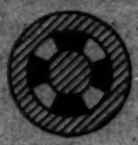


Fig. 12.

Aus den Versuchen von A. Kundt[1]) u. a., welche auch bei nichtkristallinischen Schmiermitteln optische Erscheinungen wie bei Fig. 13 beobachteten, und andere Beobachtungen über sog. akzidentelle Doppelbrechung[2]), kann man wohl schließen, daß auch in amorphen Schmiermitteln sich einzeln anisotrope, etwa blättchenförmige Moleküle vorfinden, welche durch die Rotation in die Richtung geringsten Widerstandes gebracht werden, d. h. in Parallelstellung zu den Reibungsflächen. Auch für den Durchfluß durch Kapillaren wird gleiches gelten, solange die Strömungsgeschwindigkeit gering ist.

Wäre es möglich, bei dem Strömungsdeformatorium Fig. 1 die Öffnung in der Mitte des Objektträgers hinreichend klein zu machen, so müßte bei Verwendung von Lecithin als strömender Masse die Molekularanordnung in derselben die gleiche sein wie in der Kapillare, zwischen Objektträger und Deckglas die einer ebenen homogenen angeschmiegten Schicht

---

1) A. Kundt, Wied. Ann. 13. p. 129. 1881; G. de Metz, Scientia Nr. 26. Paris 1906.

2) H. Ambronn, Wied. Ann. 34. p. 340. 1888; Ber. d. D. Bot. Ges. 6. p. 226. 1888; 7. p. 103. 1889; Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 7. Dez. 1896; H. Ambronn, Diss. Jena 1914.

und zwischen beiden die einer einfachen konischen Störung wie die Figg. 13 u. 14 andeuten. Von oben gesehen müßte sich also in der Öffnung zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz wie bei Sphärokristallen oder bei anderen einfachen konischen Störungen zeigen. Die Beobachtungen, die natürlich bei der Schwierigkeit, eine so kleine Öffnung zu erhalten, nur unvollkommen sein können, scheinen dies zu bestätigen. Auch in diesem Falle bildet sich also eine konische Störung ohne hemimorphe Beschaffenheit der Moleküle und bleibt trotz der thermischen Bewegung auch nach Aufhören der Strömung dauernd bestehen.

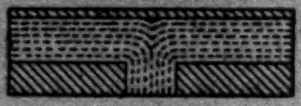


Fig. 13.

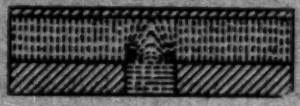


Fig. 14.

Wird die flüssig-kristallinische Säule (Fig. 10) mit größerem Drucke durch die Kapillare getrieben, so wird sich nicht nur an der Oberfläche, wie bei Fig. 10c, ein Rotationsbestreben geltend machen, sondern auch im Innern; die Säule wird die Tendenz zeigen, in Wirbelringe zu zerfallen, was bei gewöhnlichen Flüssigkeiten als *Turbulenzströmung* bezeichnet wird. Bei den kristallinischen Flüssigkeiten kommt aber nach dem über erzwungene Homöotropie Gesagten noch hinzu, daß mit zunehmender Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Achse und Wandung der geringste Widerstand nicht mehr bei Parallelverschiebung der Molekülblättchen auftritt, sondern dann, wenn sich diese wie Lenkrollen so einstellen, daß ihre Achse quer zur Verschiebungsrichtung wird. Möglicherweise findet auch bei gewöhnlichen Flüssigkeiten Ähnliches statt, so daß vielleicht darin der Grund des Übergangs der *Poiseuilleschen Strömung* in die Turbulenzströmung zu suchen wäre.

Die Störung der parallelen Anordnung der Molekülblättchen zeigt sich schon bei einzelnen an der Wand der Kapillare aufsitzenden Kristallen (Fig. 7), wenn dieselben größere Höhe besitzen als der in Fig. 9a u. b dargestellte. Ähnlich wie leicht biegsame Fäden werden sie in der Richtung der Strömung fast rechtwinklig umgebogen und verlängert, und die zuvor homogene Struktur geht in Fächer-

struktur über, wie die Figg. 15a u. b andeuten, von welchen a die Anordnung der Molekülblättchen, b die der optischen Achsen zeigt. Hört die Strömung auf, so richten sich die verbogenen Kristalle selbstverständlich infolge der Gestaltungskraft (nicht wegen Elastizität, die sie nicht besitzen) sofort wieder auf. Man könnte also im Zustande der Biegung von Gleichgewicht zwischen Gestaltungskraft der Kristalle und Stoßkraft der Flüssigkeit sprechen, somit schätzungsweise einen Wert für erstere erhalten.

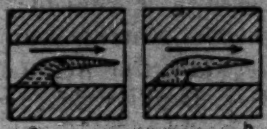


Fig. 15.

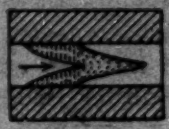


Fig. 16.

Bei zwei gegenüberstehenden, mit den Spitzen zusammengeflossenen Kristallen würde sich eine konische Störung ausbilden wie bei Fig. 14, wieder ohne hemimorphe Beschaffenheit der Moleküle und ebenso bei einer zylindrischen Flüssigkeitssäule wie bei Fig. 10c. Beim Aufhören der Strömung wird aber der Fortsatz (Fig. 16) sich zurückziehen und die konische Störung wieder verschwinden. Anders, falls die auftretenden Geschwindigkeitsunterschiede in den sich gegeneinander verschiebenden Schichten genügend groß waren, um erzwungene Homöotropie hervorzurufen. Die Achsen der Molekülblättchen müßten sich dann, wo solche auftritt, quer zur Verschiebungsrichtung, also quer zur Rohrachse stellen, was aber in diesem Falle nicht zu einer einfachen stabilen Molekularanordnung führt.

Leichter läßt sich die erzwungene Homöotropie bei Fig. 14 verfolgen. Von oben gesehen sind in der konischen Störung die Molekularblättchen in konzentrischen Kreisen angeordnet wie bei Fig. 17a. Denkt man sich nun die Masse

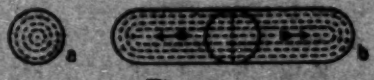


Fig. 17.

von der Mitte nach entgegengesetzten Seiten strömend und die Hälften der konischen Störung fortschiebend, und zwar so daß sich nun die Molekülachsen quer zur Verschiebungs-

richtung stellen, so ergibt sich das Schema Fig. 17b, welches nach der früheren Bezeichnungsweise[1]) zwei *glatte, ölige Streifen* in der angeschmiegten homogenen, halbisotropen Schicht darstellt, deren Struktur durch Fig. 14 nicht ganz richtig dargestellt wird. Tritt statt an zwei gegenüberstehenden an vier um 90° entfernten Stellen erzwungene Homöotropie ein, so bildet sich ein Stern aus vier öligen Streifen (Fig. 18).

Wie die konische Störung entstanden ist, welche zur Bildung dieser öligen Streifen Anlaß gibt, ist natürlich gleichgültig. Beim Strömen der angeschmiegten Schicht vom Zentrum fort oder gegen dieses hin sieht man oft da und dort von selbst konische Störungen mit vertikaler Achse auftreten, bald mit oberer, bald mit unterer Basis, welche im Ruhezustande vollkommen kreisförmig zwischen gekreuzten Nicols

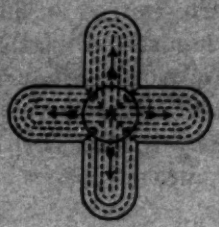


Fig. 18.

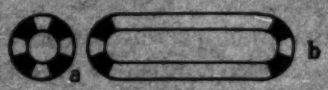


Fig. 19.

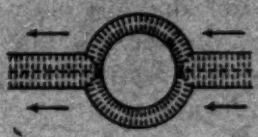


Fig. 20.

mit schwarzem Kreuz und eventuell Farbenringen versehen erscheinen und ihre Entstehung vermutlich kleinen Unreinigkeiten auf dem Glase verdanken, welche die Anschmiegung der Moleküle hindern. Kommt die Masse in Strömung, so ziehen sie sich zu langen öligen Streifen aus, deren Mitte Interferenzfarben höherer Ordnung zeigt als der Rand. Durch Anschmiegung kann auch die Mitte dunkel werden (Fig. 19a), so daß bei unter 45° geneigten Nicoldiagonalen der Anblick nach dem Ausziehen der in Fig. 19b wiedergegebene ist. Die Struktur dieser öligen Streifen entspricht natürlich wieder etwa der Fig. 14, ähnlich wie dies schon l. c. für die glatten Ränder an angeschmiegten Schichten skizziert wurde.

In diesen öligen Streifen ist die innere Reibung geringer als in der umgebenden angeschmiegten Masse, dementsprechend

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 17. p. 244. Figg. 1 u. 2. 1916.

die Strömungsgeschwindigkeit größer, und da auch noch die ungleichmäßige Reibung am Glase in Betracht kommt, zeigt sich ganz wie bei Fig. 4 eine starke Abweichung der öligen Streifen vom radialen Verlauf; dieselben umgeben auch hier manchmal dunkle angeschmiegte Stellen wie ein Fluß in ihn eingelagerte Inseln; die Struktur erfährt dabei aber eine Knickung[1]), wie Fig. 20 für das Umfließen einer Luftblase zeigt.

Beim Strömen können die öligen Streifen auch in perlschnurartig aneinandergereihte konische Störungen zerfallen, deren Achse senkrecht, schief oder auch parallel zum Glase sein kann. Bis zu gewissem Grade finden sich Ansätze zu solchen konischen Störungen immer vor. Die öligen Streifen zeigen deshalb eine Querstreifung, deren nähere Untersuchung ergibt, daß es sich um dicht aneinandergereihte konische Störungen der genannten Art handelt.

Steht die Achse der konischen Störungen, in welche die öligen Streifen zerfallen, senkrecht zum Glase, so haben sie natürlich zwischen gekreuzten Nicols ganz das Aussehen von Sphärokristallen; sie zeigen ein schwarzes Kreuz mit Farbenringen, wobei sich die Farben I. Ordnung am Rande befinden, welcher keilförmig ausläuft (Fig. 21a).

Fig. 21a.

Fig. 21b.

Bei Streckung einer angeschmiegten Schicht ohne Störungen treten an deren Rande die Hälften solcher vertikalen Störungen auf (Fig. 21b), früher unter der Bezeichnung

Fig. 22.

„Perlen" beschrieben. Bei schiefstehender Achse ist der Anblick der Störungen entsprechend unsymmetrisch, z. B. wie bei Fig. 22a. Die Figg. 22b u. c stellen dieselbe schräge konische Störung zwischen gekreuzten Nicols und in natürlichem Lichte dar; die Figg. 22d u. e eine schiefe konische

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen p. 336. 1918.

Störung bei zwei um 45° gegeneinander verdrehten Nicolstellungen. Bei horizontaler Achse wird die Störung zur doppelkonischen, wie in Fig. 22f für gekreuzte Nicols skizziert ist.

Solche doppeltkonische Störungen treten abwechselnd mit einfachen mit senkrechter Achse (Fig. 21a) dann auf, wenn letztere sich zum Teil gegenseitig überdecken (Fig. 23a).

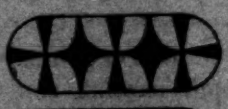


Fig. 23a.

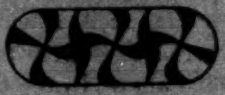


Fig. 23b.

Fig. 23c.

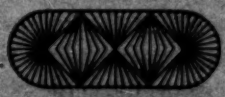


Fig. 23d.

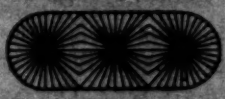


Fig. 23e.

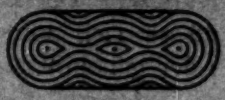


Fig. 23f.

Bei Drehung des Präparates bleiben die durch die einfachen konischen Störungen verursachten schwarzen Kreuze natürlich stehen, die der doppeltkonischen verbiegen sich dagegen, wie Fig. 23b für eine Drehung um 22,5° andeutet. Bei Drehung um 45° ist der Anblick der in Fig. 23c dargestellte. Die Figg. 23d deutet die Richtungen der optischen Achsen im Durchschnitt an, Fig. 23e dieselben oben und unten, Fig. 23f die der Molekularblättchen im Durchschnitt. Die Basis der halben Doppelkegel läuft in die Achsen der angrenzenden senkrechten Kegel aus, so daß die beiden Kegelarten ein System verketteter Kegel bilden.[1]) Der Anblick eines Streifens mit schiefen Störungen zwischen gekreuzten Nicols ist in Fig. 24 dargestellt.

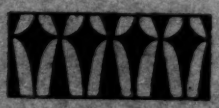


Fig. 24.

Ebenso wie von einer Serie senkrechter Kegel, wenn diese am Rande der flüssigkristallinischen Schicht auftreten, die eine Kegelhälfte fehlt, gilt dies auch für die verketteten. Ist der Streifen nur schmal, so werden beide Seiten symmetrisch, und die Projektionen der vertikalen Achsen der einfachen halben Kegel erscheinen als dunkle Punkte. In den Figg. 25a, b u. c, welche den Figg. 23a, d u. f entsprechen, sind solche abwechselnd auf der oberen und unteren Seite. Bei der Streckung

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 17. p. 244. Figg. 7 u. 18. 1916.

eines öligen Streifens oder eines flüssigen Kristalls bei heftigem Strömen in der Kapillarröhre findet also, da die Molekülblättchen senkrecht zur Gleitrichtung stehen und umgekehrt, nicht wie bei amorphen Flüssigkeiten ein Gleiten in Stromfäden parallel zur Rohrachse statt, sondern in *Wellenlinien*, wie die Pfeile von Fig. 25c andeuten, indem die Masse abwechselnd nach links und rechts um die erwähnten ausgezeichneten Punkte zu rotieren sucht. Man erhält deshalb Streifen nach Fig. 25a, wenn man z. B. durch stoßweise Bewegung des Pumpenkolbens der Säule von Lösung in der Kapillare, in welcher einzelne flüssige Kristalle schweben, plötzliche Bewegungsantriebe gibt. Ebenso wie bei Fig. 16 sucht sich dann der in der Achse gelegene Teil eines solchen Kristalls rascher zu bewegen als der näher der Wand gelegene, obschon der Kristall letztere nicht berührt; es entsteht also ganz von selbst an den Enden eine Rotationsbewegung, welche zu erzwungener Homöotropie und Ausbildung von konischen Störungen führt. Nur im einfachsten Falle haben diese aber die in Fig. 25 dargestellte Lage; im allgemeinen wird die Struktur viel verwickelter und zeigt keineswegs so große Regelmäßigkeit und Symmetrie wie die Figuren.

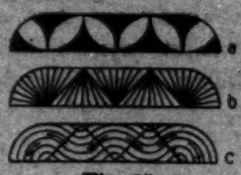


Fig. 25.

Bei ausgedehnten Flächen, wie sie bei Benutzung des Strömungsdeformatoriums in Betracht kommen (Fig. 4) reihen sich im einfachsten Falle mehrere Streifen (wie Fig. 25) parallel (oder radial), unmittelbar aneinander, so daß die

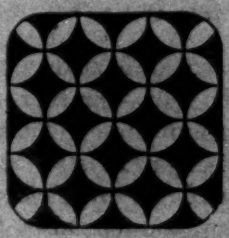


Fig. 26a.

Fig. 26b.

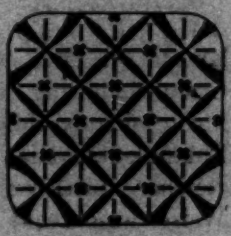


Fig. 26c.

ausgezeichneten Punkte zusammenfallen. Man erhält dann die in den Figg. 26a, b, c, d, e, f (welche den Figg. 25a—f entsprechen), dargestellten Systeme konischer Störungen. In

die letztere Figur könnte man wieder Pfeile eintragen, welche die Stromrichtung andeuten.

Fig. 26d.

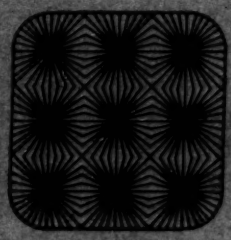


Fig. 26e.

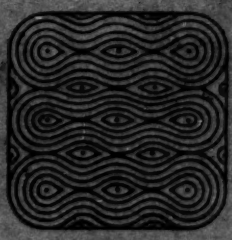


Fig. 26f.

Zur Streckung eines plastischen festen Körpers können, wie in Fig. 27 skizziert, zwei entgegengesetzt rotierende Walzwerke benutzt werden. In ähnlicher Weise wird durch die Reibung ein Auseinanderzerren der zwischen zwei entgegengesetzt rotierenden Wirbelringen in einer Flüssigkeit befindlichen Partie der letzteren, welche etwas anders gefärbt sein

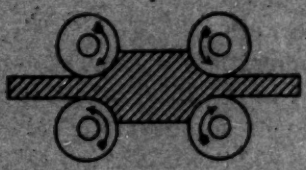


Fig. 27.

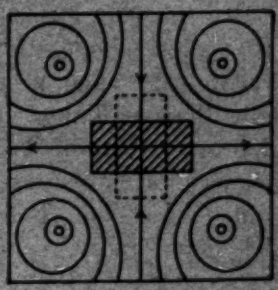


Fig. 28.

könnte (in Fig. 28 punktiert), bewirkt, so daß man ihre Gestaltänderung von der anfänglichen bis zur schraffierten Form leicht verfolgen könnte. Ersetzt man nun diese gefärbte Flüssigkeitspartie durch einen schleimig-flüssigen Kristall von gleicher mittlerer innerer Reibung, so wird er in gleicher Weise ausgereckt werden; die Stromlinien werden aber in ihm nicht glatt verlaufen wie in der amorphen Flüssigkeit, sondern wellenförmig gebogen wie bei Figg. 25c u. 26f. Einzelne dieser Linien endigen, indem sie unter scharfen Winkeln zusammentreffen. Sie sind also Stromlinien, welche der Geschwindigkeit Null entsprechen, und geben nur die Richtung

der Molekularblättchen an. Die Gebiete, in welchen solche vorkommen, sind frei von Strömung; sie verhalten sich wie linsenförmige oder spindelförmige feste, spezifisch gleich schwere Fremdkörper in der flüssig-kristallinischen Masse, um welche die wirklichen wellenförmig gebogenen Stromlinien sich herumziehen. Die Strömungsgeschwindigkeit in letzteren ist um so größer, je weiter sie von den ruhenden Gebieten entfernt sind. Letztere ändern natürlich durch die Strömung fortgesetzt ihre Lage, die Zeichnung ist deshalb nur für einen bestimmten Moment gültig. Wie besonders Fig. 25c erkennen läßt, bleiben die die Achsen der konischen Störungen verbindenden stark ausgezogenen Linien gerade und drehen sich wie die Stäbe einer Nürnberger Schere.[1])

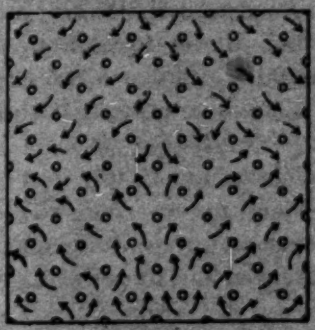


Fig. 29.

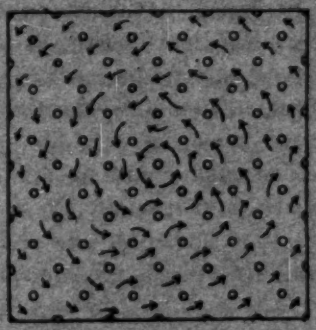


Fig. 30.

Wie groß der in der amorphen Flüssigkeit schwebend gedachte flüssige Kristall ist, bleibt für die Betrachtung natürlich gleichgültig; er könnte also auch den ganzen Raum allein ausfüllen, d. h. es könnten in einer großen flüssig-kristallinischen Masse zwei entgegengesetzt rotierende Wirbelringe vorhanden sein (Fig. 29).

Läßt man einen derselben weg und läßt den Radius des noch übrigen unendlich werden, so hat man den Fall eines geraden Wirbelfadens. Die Skizze (Fig. 30) gibt dann z. B. das Bild des Strömungsverlaufes bei Torsion einer ausgedehnten ebenen flüssig-kristallinischen Schicht mittels einer senkrecht

1) J. Frick u. O. Lehmann, Physik. Technik II (2) p. 1316. Fig. 2493a u. b und O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle. p. 345. Figg. 211—213. 1911.

hindurchgesteckten Achse. Um die Bilder für Quellen und Senken in einer ebenen Platte zu erhalten, hätte man ähnlich die radialen Stromlinien bei amorphen Flüssigkeiten durch wellenförmige zu ersetzen.

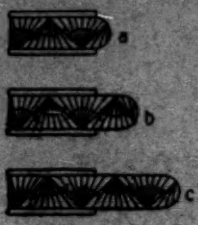


Fig. 31.

Auch beim Ausfluß aus einer Kapillare wären, wie die Figg. 31a—c andeuten, die sonst gerade verlaufenden Stromlinien durch wellenförmige zu ersetzen, entsprechend der abwechselnd nach der einen und anderen Seite erfolgenden fächerartigen Ausbreitung der optischen Achsen. Insoweit hier die Zentren der Fächer am Glase haften, bleibt die Struktur, welche sich durch das optische Verhalten kundgibt, während des Strömens natürlich erhalten. Auch außerhalb der Kapillaren sind die Änderungen gering, nur an der fortschreitenden Kuppe des Strahles sind solche auffällig infolge fortgesetzter Bildung neuer, abwechselnd nach oben und unten gerichteter Fächer.

Natürlich müßten alle diese Zeichnungen, die nur den Stromverlauf in einer Ebene darstellen, um ein völlig richtiges Bild zu erhalten, noch ergänzt werden durch Zufügung der Stromlinien in den beiderseits angrenzenden Räumen.

(Eingegangen 27. April 1918.)

2. *Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen;* von *Gerhard C. Schmidt.*

(Dritte Abhandlung.)

1. *Einleitung.* — Die nachfolgende Abhandlung schließt sich eng an die beiden vorhergehenden[1]) über denselben Gegenstand an. Dort war nachgewiesen, daß die Dämpfe der leichtflüchtigen Halogensalze des Cadmiums, Zinks, Ammoniums, Eisens und Aluminiums selbst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gute Leiter der Elektrizität sind, daß dagegen die Dämpfe der Quecksilber-, Zinn- und Antimonhalogensalze, ferner des Arseniks, Jods usw. und aller untersuchten organischen Substanzen Isolatoren sind. Es zeigte sich anfangs, daß die Leitfähigkeit sich sehr stark mit der Zeit änderte; bei den meisten Salzen nahm sie mit der Zeit zuerst zu, erreichte ein Maximum, um darauf zu fallen, bis sie schließlich längere Zeit konstant blieb. In der Abh. II konnte ich aber nachweisen, daß, wenn man nur für Konstanz der Oberfläche sorgte, wodurch dann die Verdampfungsgeschwindigkeit konstant wurde, auch die Leitfähigkeit konstant wurde. Die mit der Zeit erfolgende Zunahme der Leitfähigkeit erklärte sich daraus, daß der Dampf eine gewisse Zeit bedurfte, um bis zur Sonde zu gelangen, und die darauf beobachtete Abnahme dadurch, daß infolge Kleinerwerdens der Oberfläche die Verdampfungsgeschwindigkeit abnahm; infolgedessen wurde die Dampfdichte in dem Raume, in welchem die Leitfähigkeit gemessen wurde, allmählich kleiner und damit auch die Stromstärke. Jedenfalls konnte durch eine große Anzahl von Beobachtungsreihen bewiesen werden, daß es sogar bei hohen Temperaturen bei günstigen Versuchsbedingungen gelingt, während längerer Zeit konstante Werte für die Leitfähigkeit zu erhalten.

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 35. p. 401. 1911; 41. p. 673. 1913. Im folgenden bezeichne ich diese Abhandlungen als Abh. I und II.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, *rekapitulierbare* Werte für die Leitfähigkeit zu erhalten und ferner unter verschiedenen Bedingungen die Geschwindigkeit der Ionen zu messen, um einen Anhaltspunkt für ihre Größe zu gewinnen. Wenn auch der erste Teil meiner Arbeit, trotzdem ich die Versuchsbedingungen auf das mannigfachste geändert habe, nur zu negativen Resultaten geführt hat, so will ich trotzdem einiges daraus kurz mitteilen, weil von anderer Seite[1]) aus den bei zwei verschiedenen Beobachtungsreihen gewonnenen Resultaten weitgehende Schlüsse gezogen sind. Wie ich aber schon in der Abh. II betonte, sind die letzteren nur aufrecht zu erhalten, wenn vorher nachgewiesen ist, daß die Werte wirklich vergleichbar, d. h. unter gleichen Versuchsbedingungen rekapitulierbar sind.

2. *Die Versuchsanordnung.* — Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie die früher benutzte. Um das folgende besser verständlich zu machen, dürfte es zweckmäßig sein, sie noch einmal zu skizzieren (Fig. 1):

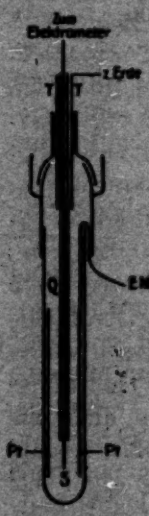


Fig. 1.

An die Wandung einer ca. 40 cm langen, 2,5 cm breiten, unten zugeschmolzenen, gut gereinigten Röhre aus schwer schmelzbarem Glas legte sich eng ein großer Platinzylinder *Pt* an, der durch einen dünnen Kupferdraht mit einer EMK. verbunden war. Auf das obere offene Ende der Röhre wurde ein Schliff mit Quecksilberdichtung aufgekittet, dessen oberer Teil aus einem T-Stück bestand und in dem eine Sonde *S* aus Platin eingekittet war; diese befand sich in einem Quarzrohre *Q*; nur am unteren Ende war sie auf eine Länge von 1—5 cm frei. Da der Quarz gut isolierte, so behielt die Sonde stets dieselbe Länge. Dies war aus folgendem Grunde wichtig. Bei höheren Temperaturen steigt nämlich der Dampf höher in die Röhre als bei tiefen, so daß, falls die Sonde auf der ganzen Strecke frei gewesen wäre, die Strecke, welche für die Elektrizitätsleitung in Be-

1) C. Sheard, Phil. Mag. 25. p. 370. 1912; A. E. Garrett, Phil. Mag. 20. p. 573. 1910.

tracht kam, bei höheren Temperaturen eine größere gewesen wäre als bei tiefen Temperaturen.

Damit die Elektrizität nicht direkt von dem Platinzylinder zur Sonde durch das Quarzrohr überging, befand sich zwischen beiden eine zur Erde abgeleitete Messingröhre *T*. Der Schliff wurde mit zur Erde abgeleitetem Stanniol umwickelt.

Zur Messung des Stromes diente ein Dolezalekscheres Elektrometer, das öfter geeicht wurde und dessen Empfindlichkeit ca. 2000 Skt. = 1 Volt betrug.

Das Rohr wurde durch einen elektrischen Ofen erhitzt, der durch den Strom der städtischen Zentrale gespeist wurde. Die Temperatur des Ofens wurde durch ein Thermoelement bestimmt, welches mit zwei Galvanometern verbunden war; das eine, von Hartmann & Braun, gab direkt die Temperaturen an und gestattete, ca. 2° C. abzulesen, und ein zweites, empfindlicheres, von Siemens & Halske, erlaubte noch Bruchteile eines Grades zu schätzen. Geeicht wurde das Thermoelement mit Hilfe der Siedepunkte von Schwefel, Quecksilber und Wasser. Abgelesen wurde fast ausschließlich an dem empfindlichen Galvanometer; das andere diente nur zur Kontrolle. Der Druck wurde mittels eines Mc Leod-Manometers bestimmt. Als Kapazitäten dienten Glimmerkondensatoren, welche vorzüglich isolierten. Daß sämtliche Leitungen elektrostatisch geschützt waren, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Bevor eine Beobachtungsreihe angestellt wurde, wurde das Rohr mit Salpetersäure und Salzsäure gut gereinigt, darauf mit Wasser mehrere Male ausgespült, mit Alkohol und Benzol ausgewaschen und dann nach dem Trocknen zusammengesetzt. Ein Versuch mit der leeren, auf ca. 500° erhitzten Röhre überzeugte, ob alles isolierte. War nur eine Spur von Salz in dem Rohr enthalten, so begann bei verhältnismäßig niederer Temperatur das Elektrometer den Strom anzuzeigen. War dies der Fall, so wurde das Rohr nochmals gereinigt und darauf wieder geprüft. Zeigte sich keine Leitfähigkeit, so wurde mit Hilfe eines Trichters mit langem Stiel Substanz nach unten gebracht. Zu dem Zweck entfernte man die Sonde, und nun ließ sich leicht durch den unteren Teil des Schliffes das Salz hineinführen. Nachdem das Ganze zusammengesetzt war, gab der Ausschlag des Elektrometers

eventuell nach Anhängung von Kapazitäten die Stromstärke an.

3. *Die Messungen.* — Wie in der Einleitung erwähnt, sollten Versuche ergeben, inwieweit die Zahlen für die Stromstärke rekapitulierbar waren.

Die ersten Versuche machte ich mit gepulvertem Cadmiumjodid. Das Salz wurde im Achatmörser verrieben und durch ein feines Sieb gesiebt. Dann wurde das auf seine Leitfähigkeit geprüfte Rohr am oberen Schliff geöffnet und mit Hilfe eines langen Trichters wurde das vorher getrocknete Salz nach unten gebracht. Es wurde darauf geachtet, daß der Trichter nicht an den Platinzylinder stieß und so etwas Salz dort haften blieb. Denn so wäre die Oberfläche stark vergrößert worden und hätte sich, wenn die Salzspuren schnell verdampften, stark ändern müssen. Das Rohr wurde dann noch mehrere Stunden über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Die erhaltenen Beziehungen zwischen Stromstärke und Zeit stellt Tab. I dar. Bei beiden Beobachtungsreihen wurde gleichviel Salz benutzt; die Sondenlänge und Stellung der Sonde war ebenfalls die gleiche.

Tabelle I.

$T = 338°$ C. $p = 1{,}97$ mm

I. Reihe				II. Reihe			
+ 2 V.		− 2 V.		+ 2 V.		− 2 V.	
Zeit	$i \cdot 10^{-13}$	Zeit	$i \cdot 10^{-13}$	Zeit	$i \cdot 10^{-13}$	Zeit	$i \cdot 10^{-13}$
7	30,7	0	71,5	6	167	0	282
24	16,1	16	48,3	19	153	11	181
58	9,2	52	21,2	40	126	22	170
67	7,6	79	15,5	59	109	55	146
90	5	87	13,9	72	100	67	140
110	4,5	104	12,6	84	96	77	133
120	3,4	123	10,7	95	93	91	129
127	3,5	141	9,6	112	87	106	124
149	3,1	152	9,1	139	77	125	119
156	3,0	159	8,6	148	77	143	118
163	2,9	177	8,4	156	75	152	116
171	2,7	175	7,9	163	73	160	112

Wie erwähnt, sind beide Reihen mit genau derselben Salzmenge und mit demselben Apparate ausgeführt worden. Nur die Dauer des Erhitzens war ungleich; bei Reihe I wurde

die Temperatur ganz allmählich gesteigert; bei Reihe II wurde die Endtemperatur möglichst schnell erreicht. Diese geringe Änderung der Versuchsbedingung genügt, um die Werte der Leitfähigkeit von 2,7 auf 78 bzw. von 7,9 auf 112 zu steigern; die Zahlen sind nicht einmal von derselben Größenordnung. Auffallend ist ferner, daß das Verhältnis der negativen Ströme zu den positiven in beiden Reihen verschieden ist. Dieses Verhältnis ist in Reihe I gleich ca. 8, in Reihe II aber ca. 1,5. Auch diese Tatsache macht einen auch nur einigermaßen sicheren Vergleich der beiden Reihen unmöglich.

Als nach Beendigung der Reihen die Röhren auseinandergenommen wurden, zeigte es sich, daß die Substanz, trotzdem sie als feines Pulver eingeführt war, einen zusammengebackenen Kuchen bildete. Offenbar war sie plastisch geworden und hatten sich die einzelnen Teile zusammengebacken. Soweit man dies nach dem Augenschein beurteilen konnte, war das Salz in Reihe I stärker zusammengebacken als in Reihe II, was ja auch selbstverständlich ist, da es länger erhitzt worden war. Hierauf führe ich die großen Verschiedenheiten der Beobachtungsreihen zurück; die Oberflächen haben sich bei beiden verschieden geändert; dementsprechend ist auch die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Dichte des Dampfes nicht die gleiche.

Anstelle des Pulvers wurde jetzt die Substanz in Form eines Zylinders in das Rohr gebracht. Die erhaltenen Zahlen zeigten zwar eine viel bessere Konstanz wie die vorhergehenden, aber zu quantitativen Vergleichen waren sie ebenfalls nicht brauchbar.

Um eine bessere Konstanz der Oberfläche während des Verdampfens zu erzielen, wurden nun Untersuchungen der Leitfähigkeit gemacht, während das Salz in ein Gläschen eingeschlossen war, das in eine Kapillare ausgezogen war. Die Gläschen hatten die beistehende Form (Fig. 2). In *b* wurde das Salz eingeführt; *b* wurde darauf zugeschmolzen, so daß ein Dampfstrahl aus *a* austreten mußte. Ähnliche Gefäße habe ich bereits in meiner Abh. II, p. 697, benutzt, wo ich auch auf die Analogie mit dem schwarzen Körper aufmerksam gemacht habe. Da die Resultate wieder sehr stark voneinander abwichen, teile

Fig. 2.

ich keine Werte mit. Da dieses daher rühren konnte, daß je nach der Lage des Gläschens der Dampfstrahl die Sonde verschieden traf, wurden die Gläschen nun so hergestellt, daß sie sich eng dem Boden des Rohres (Fig. 1) anschmiegten. Außerdem war noch ein Platinblech so geschnitten, daß es den Durchmesser des Glasrohres hatte und, mit zwei Öffnungen versehen, durch die die Röhrchen *a* und *b* (Fig. 2) hindurchragten. Dieses Platinblech bewirkte, daß das kleine Röhrchen, welches das Salz enthielt, stets genau dieselbe Lage einnahm. Um dieses Gläschen in den Tulus bringen zu können, mußte der Platinzylinder *Pt* (Fig. 1) herausgezogen werden; daher wurde der in Fig. 1 abgebildete Apparat etwas modifiziert. Die feste Verbindung des Platinzylinders mit der Spannung wurde zerschnitten und die Enden des Drahtes an den Schnittstellen wurden in zwei Haken gebogen. Nach Prüfung der leeren Röhre wurde der Platinzylinder durch den oberen Schliff herausgezogen und das Gläschen mit Salz eingeführt. Durch starkes Hineinstoßen des Platinzylinders wurden die Haken gegeneinander gepreßt, so daß wieder Kontakt vorhanden war. Das Salz war bei den folgenden Versuchen wieder gepulvert, gesiebt und getrocknet. Einige Messungen gibt die folgende Tabelle wieder.

Tabelle II.

$T = 308°$ C. $p = 1{,}700$ mm

Reihe I				Reihe II				Reihe III			
+ 2 V.		− 2 V.		+ 2 V.		− 2 V.		+ 2 V.		− 2 V.	
Zeit	$i \cdot 10^{13}$	Zeit	$i \cdot 10^{13}$	Zeit	$i \cdot 10^{13}$	Zeit	$i \cdot 10^{13}$	Zeit	$i \cdot 10^{13}$	Zeit	$i \cdot 10^{13}$
0	26,9	4	29,8	6	22,7	0	36,5	4	3,1	0	14,2
9	27,6	16	25,6	18	19,8	11	32,2	12	3,1	8	12,4
19	24,7	23	24,8	26	18,8	22	29,9	20	2,9	16	11,1
26	24,3	32	23,0	34	17,6	30	27,6	29	2,6	25	10,3
30	22,2	40	21,7	43	18,7	39	27,3	45	1,7	32	9,8
36	22,5	50	19,2	56	17,3	52	25,4	53	1,5	41	9,2
43	20,3	62	18,7	64	16,6	68	24,6	63	1,6	49	8,9
57	19,2	73	18,4	71	16,1	74	23,4	70	1,5	57	8,6
69	17,3	79	17,4	97	13,8	100	20,2			66	8,2
76	17,4	85	16,8	103	13,5	106	20,5			75	8,0
82	17,1			110	13,9	112	20,9				

Alle diese Reihen zeigen den bekannten Abfall. Weiter läßt sich aus ihnen entnehmen, daß die Werte für die Leit-

fähigkeit, wenn sie auch lange nicht so stark schwanken, wie die in Tab. I, doch keineswegs rekapitulierbar sind; die positiven Ströme schwanken zwischen 17,1—1,5, die negativen zwischen 20,9 und 8. Auch ist das Verhältnis von negativen zu positiven Strömen, trotzdem die Versuchsbedingungen dieselben waren, nicht das gleiche; es variiert vielmehr zwischen 1 zu 5.

Ich habe darauf die Salze in der ersten Versuchsanordnung (also ohne Gläschen, Fig. 2) im geschmolzenen Zustande untersucht in der Erwartung, daß auf diese Weise vielleicht bessere Resultate sich würden erzielen lassen.

Tabelle III.

$T = 414{,}7°$ C. $p = 1{,}8$ mm				$T = 415°$ C. $p = 1{,}87$			
Reihe I				Reihe II			
+ 2 V.		− 2 V.		+ 2 V.		− 2 V.	
Zeit	$i \cdot 10^{-11}$	Zeit	$i \cdot 10^{-11}$	Zeit	$i \cdot 10^{-11}$	Zeit	$i \cdot 10^{-11}$
0	29,5	3	9,5	2	10,3	0	14,9
8	28,8	18	9,0	8	9,5	5	13,0
21	28,5	26	9,0	15	9,0	11	12,3
30	28,0	35	8,7	21	8,2	18	11,7
40	28,2	43	8,9	28	7,9	24	11,0
47	28,0	51	8,8			30	11,0
56	27,9						
61	28,0						

Die positiven Ströme weichen wieder um über 300 Proz. voneinander ab, die negativen liegen näher bei einander. Daß die Ströme wieder so verschieden sind, führe ich wieder auf die Verschiedenheit der Oberfläche zurück. Beim Einfüllen des Salzes durch den langen Trichter fiel zwar der größte Teil des Salzes auf den Boden des Rohres; aber es war gar nicht zu vermeiden, daß auch etwas an den Wandungen haftete. Beim Schmelzen zeigte es sich nun, daß dieses nur zum Teil nach unten floß; ein anderer Teil haftete fest an der Wandung und vermehrte so in unregelmäßiger Weise die Oberfläche.

Die Stromstärken sind in Tab. III so gut wie unabhängig von der Zeit, ein Beweis dafür, daß die so vielfach beobachtete Inkonstanz nicht von chemischen Prozessen herrührt; denn wäre dies der Fall, so hätten sie hier bei den hohen Tempe-

raturen sehr ausgeprägt sein und einen schnellen Anstieg und rapiden Abfall bewirken müssen.

Ich habe die Versuche noch in der mannigfachsten Weise variiert; da es mir aber nicht gelungen ist, rekapitulierbare Werte zu erhalten, so teile ich nichts davon mit.[1]) Solange man gezwungen ist, die Leitfähigkeit während der Destillation zu messen, wobei sich die Oberfläche fortwährend verändert, halte ich es für ausgeschlossen, das gesteckte Ziel zu erreichen. Die Messung aber im Gleichgewicht, während z. B. das Gefäß, in dem die Leitfähigkeit gemessen wird, überall dieselbe Temperatur hat, scheitert daran, daß das Glas bei den hohen Temperaturen nicht mehr genügend isoliert.

Jedenfalls kommt man nach dem Vorhergehenden zu dem folgenden Ergebnis: Selbst wenn man bei zwei unter sonst denselben Bedingungen angestellten Beobachtungsreihen verschiedene Werte erhält, so dürfen hieraus keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden, da wahrscheinlich in beiden Fällen nur die Oberfläche nicht die gleiche ist; Ungleichheit der Oberfläche bedingt aber Ungleichheit der Verdampfungsgeschwindigkeit und damit der Dampfdichte; von dieser hängt aber die größere oder geringere Leitfähigkeit ab.

4. *Geschwindigkeit der Ionen. Methode von Garrett.* — Der erste, welcher versucht hat, die Geschwindigkeit dieser Ionen zu bestimmen, ist Garrett[2]) gewesen. Seine Messungen gründeten sich auf folgende von J. J. Thomson[3]) vorgeschlagene Methode. Ist die Ionisation auf eine sehr dünne Schicht beschränkt im Vergleich zu der Entfernung zweier paralleler Platten voneinander, so gilt die Formel

$$V^2 = \frac{32\pi}{9R} i l^2,$$

hier bedeuten

V = die Potentialdifferenz zwischen den beiden parallelen Platten in elektrostatischen Einheiten,

R = Geschwindigkeit des Ions in cm pro Sekunde für die Einheit der Potentialdifferenz pro cm,

i = der Stromstärke, welche von den Ionen herrührt, pro Einheit der Oberfläche gemessen in elektrostatischen Einheiten,

l = Entfernung der Platten in cm.

---

1) Eine Reihe hierhingehöriger Beobachtungsreihen befindet sich in der Dissertation von A. Kropp, Münster i. W. 1914.

2) A. E. Garrett, Phil. Mag. 18. p. 741. 1907.

3) J. J. Thomson, Conduct. of electric. through gases. 2. Aufl. p. 101.

Bei Benutzung der Formel müssen einige Bedingungen erfüllt sein, nämlich:

1. Die Schicht, in der Ionisation stattfindet, muß sehr dünn sein im Vergleich zu der Entfernung der Platten.

2. Der Strom i darf nur ein kleiner Bruchteil des Sättigungsstromes sein, so daß für kleine Änderungen der Potentialdifferenz die Stromstärke sich wie das Quadrat der Potentialdifferenz ändert.

Um diesen Bedingungen zu genügen, verfuhr Garrett folgendermaßen. In ein Rohr, das gegen elektrostatische Einflüsse geschützt war, wurden zwei parallele Platten derart isoliert befestigt, daß die Entfernung nur klein war. Auf die untere war eine Schicht des Salzes gebracht; sie wurde mit der EMK. verbunden. Die obere führte zu einem Elektrometer, aus dessen Ausschlägen die Stromstärken berechnet werden konnten. Garrett versichert, daß bei seinen Messungen die Stromstärken wie die Quadrate der Stromstärken variierten, ohne Zahlen mitzuteilen.

Nach meinen im Vorhergehenden mitgeteilten Messungen habe ich große Bedenken gegen diese Methode. Ist z. B. die Temperatur gering, so wird sich zwar nur wenig Dampf bilden, aber selbst dieser erfüllt den Raum zwischen den beiden Platten. Indem er zerfällt, haben wir eine Volumionisation vor uns, auf die die Formel nicht angewandt werden darf. Bei höherer Temperatur wird die Volumionisation immer ausgeprägter. Wie Garrett diese beseitigt hat, wird nicht erwähnt. Dazu kommt, daß nach den in § 8 mitgeteilten Messungen die Stromstärken bei verschiedenen Reihen ganz verschieden sind; demnach erhält man auch für die Geschwindigkeit der Ionen ganz verschiedene Werte. Gleichgültig, ob die Schicht dick oder dünn ist, ist die Oberfläche niemals die gleiche, und damit ändert sich auch die aus der Leitfähigkeit berechnete Ionenbeweglichkeit. Ich habe gerade deswegen über die Stromstärke so viele Beobachtungen gemacht (vgl. § 3) und auf die mannigfachste Weise versucht, rekapitulierbare Werte zu erhalten, weil ich hoffte, auf diese Weise die Ionenbeweglichkeit zu berechnen. Da alle diese Versuche gescheitert sind, so ist damit schon das Urteil über die Garrettsche Methode gesprochen. Trotzdem ich somit eigentlich keine Hoffnung hatte, auf diese Weise mein Ziel

zu erreichen, habe ich doch versucht, nach einer modifizierten Methode diesbezügliche Messungen auszuführen, um womöglich wenigstens die Größenordnung der Beweglichkeit festzustellen. Hierbei wurde besonders darauf geachtet, daß die Volumionisation möglichst unterdrückt wurde.

In einem 0,5 m langen Glasrohre befand sich ungefähr in der Mitte ein kleiner Messingzylinder, welcher das Salz enthielt; er wurde in seiner Lage gehalten durch einen langen Stab, der unten eingekittet war und der zu der Spannung führte; ihm parallel gegenüber stand ein rundes kleines Messingblech, das oben eingekittet war und zu dem Elektrometer führte. Um es gegen elektrostatische Einflüsse zu schützen, war es in bekannter Weise von einem zur Erde abgeleiteten Schutzring umgeben. Das Ganze wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt, dessen Temperatur durch ein neben dem Glasrohr befindliches Thermoelement angezeigt wurde. Um die Volumionisation möglichst zu unterdrücken, hatte der Schutzzylinder folgende Form; er bestand aus zwei zusammengelöteten Zylindern von ca. 0,1 m Länge, die innen überall um ca. 1 mm voneinander abstanden. Das Innere war noch mit Kupferfeilicht erfüllt; unten und seitwärts unten war eine Reihe von kleinen Löchern angebracht und oben war ein dünnes Kupferrohr angelötet, das oben in dem Glasrohr befestigt wurde. Mit Hilfe einer Wasserstoffbombe wurde nun fortdauernd H durchgeleitet; dieser mußte den Kupferzylinder durchfließen, erwärmte sich hierbei, trat unten und seitwärts aus den Löchern und bewirkte so, daß fortdauernd ein Strom von Wasserstoff das Glasrohr von oben nach unten durchfloß, wodurch der aus dem Salz aufsteigende Dampf stets nach unten, also außerhalb des Raumes, wo die Leitfähigkeit gemessen wurde, getrieben wurde. Es konnte sich somit nur eine dünne Schicht des Dampfes gerade oberhalb des festen Salzes bilden. Der Wasserstoff wurde über glühendem Kupfer von Spuren Sauerstoff und durch P_2O_5 von Wasserdampf befreit. Außerdem war auch eine große Flasche eingeschaltet, um Druckschwankungen zu eliminieren. Durch eine mit Hilfe eines Motors getriebene Pumpe konnte der Apparat dauernd evakuiert und auf einen bestimmten Druck eingestellt werden.

Die ersten Messungen nach dieser Methode hatte ich mit

Luft ausgeführt; da aber während der Erhitzung das Messing sich stark oxydierte, wandte ich Wasserstoff an. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die Halogensalze, und es erschien daher möglich, daß das J, Cl bzw. Br, indem sie das Messing angriffen, Elektronen oder Ionen bilden könnten; dies war, wie Vorversuche zeigten, nicht der Fall, so daß die Verwendung des Messings in dieser Hinsicht zu keinen Fehlern führte.

Die Messungen wurden in der folgenden Weise durchgeführt. Nachdem der Apparat auf die gewünschte Temperatur erhitzt worden war, während gleichzeitig fortdauernd Wasserstoff hindurchgeleitet wurde, wurde der H-Strom 1 Min. unterbrochen. Es konnte sich jetzt eine dünne Dampfschicht über dem Salz bilden. Darauf wurde die EMK. angelegt und die Stromstärke während 1 Min. gemessen. Dann wurde sofort wieder H hindurchgeleitet und ebenso wie vorher verfahren.

Es zeigte sich nun ein außerordentlicher Einfluß der Zeit, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle IV.

CdJ_2 $p = 760$ mm $T = 273$

Zeit	Ausschlag	Zeit	Ausschlag
0	27	58	271
15	43	63	293
20	52	68	344
45	122	73	347
49	141	78	349
53	172	83	352
55	195		

Nach 80 Min. war somit die Stromstärke konstant geworden, und eine Messung mit veränderlicher Potentialdifferenz ergab tatsächlich die von der Formel verlangte Beziehung zwischen Stromstärke und Potentialdifferenz. Aber eine Berechnung der Ionengeschwindigkeit aus diesen Messungen hat gar keinen Zweck, da man nicht weiß, welcher Ausschlag der richtige ist.

Dazu kommt das Folgende. Während des Abkühlens wurde dauernd Wasserstoff durch das Rohr geleitet, um die Dämpfe aus dem Beobachtungsraume zu entfernen. Als nach dem Erkalten das Rohr auseinandergenommen wurde, zeigte es sich, daß trotz des Wasserstoffstroms Spuren von dem

Jodcadmium nach oben destilliert waren. Die Volumionisation war somit nicht vermieden worden. Jetzt erklärt sich auch die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit sehr einfach. Im Laufe der Zeit ist etwas Dampf zwischen die beiden parallelen Platten gelangt; indem dieses zerfällt, erhält man einen Strom, der herrührt 1. von den Dämpfen, die das feste Salz unmittelbar berühren, und 2. von den Dämpfen, die zwischen den beiden parallelen Platten sich befinden. Im Laufe der Zeit gelangt immer mehr Dampf zwischen die Platten; die Leitfähigkeit nimmt infolgedessen zu, bis schließlich sich ein Gleichgewicht herstellt.

Ich habe mit diesem Apparate eine große Reihe von Messungen gemacht und die Versuchsbedingungen auf die mannigfachste Weise variiert. Immer gelangte aber etwas Dampf nach oben. Es änderte sich infolgedessen die Stromstärke stets mit der Zeit und waren die bei verschiedenen Reihen erhaltenen Werte gar nicht vergleichbar.

Nach diesen Versuchen kann ich die Garrettschen Werte für die Ionenbeweglichkeit nicht für zuverlässig halten.

5. *Neue Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten.* — Zur Messung der Ionenbeweglichkeiten wurde die Methode der Ablenkung der Ionen aus ihrer Bahn durch einen Luftstrom benutzt, während sie einem elektrischen Felde ausgesetzt wurden. Die mathematische Formulierung dieser Methode verdanken wir J. J. Thomson.

Es seien zwei koaxiale Zylinder gegeben mit den Radien r_1 und r_2. Ist die Spannungsdifferenz V, so ist die elektrische Kraft in einem Punkte auf dem Zylinder mit dem Radius r gegeben durch die Beziehung

$$R = \frac{V}{r \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} = \frac{dV}{dr}.$$

Ist u die Geschwindigkeit der Ionen unter dem Potentialgefälle 1 Volt, so ist der von einem Ion in der Zeit dt zurückgelegte Weg, unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit dem Potentialgefälle proportional ist,

$$-dr = Ru\,dt = \frac{dV}{dr} u\,dt.$$

Es steht hier das Minuszeichen, da solche Ionen betrachtet werden, die r abnehmend durchlaufen. Es folgt nun

$$r\,dr = -\frac{V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u\,dt.$$

Integriert ergibt die Gleichung

$$r_2^2 - r_0 = -\frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u\,t,$$

wo r_0 gleich r zur Zeit $t = 0$ ist.

T sei die Zeit, die das Ion gebraucht, um infolge des Luftstromes die Strecke der inneren Elektrode L zu durchwandern; dann ist

$$r_2^2 - r_0^2 = -\frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u\,T,$$

oder, da $r_2 < r_0$,

$$r_0^2 - r_2^2 = \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u\,T,$$

denn dann wird das Ion noch gerade an der inneren Elektrode abgeschieden, wenn es an der Grenze des Zylinders r_0 liegt.

Ist nun die Ionenkonzentration α und v die Geschwindigkeit des durchblasenen Luftstromes, so ist die Menge der in der Zeit T abgeschiedenen Ionen

$$(r_0^2 - r_2^2)\pi v\alpha = \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u\,T\pi v\alpha.$$

Da

$$T = \frac{L}{v}$$

ist, so erhält man für die in der Zeiteinheit abgeschiedene Ionenmenge

$$\frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u\,L\pi\alpha.$$

Der Strom ist also

$$J = \frac{2V}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} u\,L\pi\alpha\varepsilon,$$

wo ε die Ionenladung ist.

Die Theorie gibt somit eine lineare Beziehung zwischen Stromstärke und Potential. Ist nun V' das Potential, das

bei dieser linearen Beziehung Sättigung erzeugt, und ist Q die in der Zeiteinheit in den Zwischenraum zwischen den Zylindern r_1 und r_2 eintretende Luftmenge, so ist die in der Zeiteinheit abgeschiedene Elektrizitätsmenge

$$Q\alpha\varepsilon = \frac{2V'uL\pi\alpha\varepsilon}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}$$

und

$$u = \frac{l\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\cdot Q}{2V'\pi\cdot L}.$$

Nach dieser Formel sind die Geschwindigkeiten der Ionen, die bei der Oxydation des Phosphors entstehen, von Harms[1]) gemessen.

Die Methode hat gegenüber der vorher benutzten den großen Vorteil, daß die Stromstärke und daher auch nicht die Anzahl der Ionen und ebensowenig die Dampfdichte eingeht, die wie aus den früheren Versuchen hervorging, zu niemals rekapitulierbaren Werten führte.

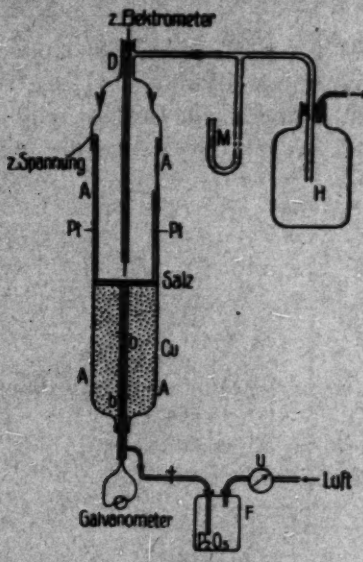


Fig. 8.

Der zu meinen Messungen benutzte Apparat wird in Fig. 8 dargestellt. Eine 65 cm lange Röhre A aus schwer schmelzbarem Glase war unten etwas ausgezogen. In dieses Ende war ein T-Rohr eingekittet, dessen seitwärtiges Ansatzrohr knapp umgebogen war, um den elektrischen Ofen über das Rohr A schieben zu können. In das gerade Rohr des T-Stückes war eine Glasröhre b eingekittet, die ungefähr bis zur Hälfte in das Rohr A hineinragte und oben zugeschmolzen war; sie diente zur Aufnahme des Thermoelementes. Das Ansatzrohr des T-Stückes setzte sich fort in einem Druck-

1) F. Harms, Habilitationsschrift Würzburg 1904.

schlauch mit Quetschahn, woran weiter eine Flasche *F* mit Phosphorpentoxyd und eine Gasuhr *u* (stark verkleinert gezeichnet) mittels Druckschlauches angeschlossen waren. Am anderen Ende des Rohres *A* war ein Schliff *S'* aufgekittet, der oben in ein engeres Rohr *D* auslief. Durch ein Ansatzrohr war die Röhre *D* mit einem Quecksilbermanometer *M* verbunden, an welches eine 10 Liter fassende Flasche *H* (stark verkleinert gezeichnet, ebenso das Manometer) angeschlossen war, die dazu diente, Druckschwankungen zu beseitigen. Die Flasche *H* war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

In der Mitte des Rohres *A* befand sich ein aus zwei aneinander geschweißten Teilen bestehender Platinzylinder, der sorgfältig rund geschlagen war und sich eng an das Glasrohr anschmiegte. Durch den engen Zwischenraum zwischen den beiden Teilen konnte man sich überzeugen, ob im Inneren des Rohres *A* alles in Ordnung war. An diesem Platinzylinder konnten mittels eines dünnen Drahtes verschiedene Spannungen angelegt werden. In das Rohr *D* war ein Platindraht, der als Sonde diente, eingekittet, der mit Ausnahme des unteren Teiles in einem engen Quarzrohre sich befand. Die Länge der Sonde blieb somit unverändert, gleichgültig, ob der Dampf höher oder weniger hoch stieg. Der Draht führte zum Elektrometer, mit dem die Ströme gemessen wurden. Außerdem war in das Rohr *D* noch ein zur Erde abgeleiteter Messingzylinder eingekittet, der die Sonde gegen elektrostatische Einflüsse schützte.

Die untere Hälfte des Rohres *A* wurde mit den gut die Wärme leitenden Kupferoxydspänen beschickt, und darüber befand sich eine dünne Lage von Asbestwolle; auf dieser lag das Salz, dessen Ionengeschwindigkeit gemessen werden sollte.

Nachdem der zur Gasuhr führende Druckschlauch vom T-Rohr abgenommen war, und das Thermoelement aus dem Rohre *b* entfernt war, konnte das Rohr *A* in den elektrischen Ofen geschoben werden.

Die Versuche wurden nun folgendermaßen angestellt: Vor jedem Versuche wurden alle Teile des Rohres *A* gereinigt und die Kupferoxydspäne ausgeglüht. Nach dem Zusammensetzen des Rohres und dem Einführen des Thermoelementes wurde das Rohr leer geprüft, während ein Luftstrom durchging. Indem dieser langsam hindurchstrich, nahm er die

Temperatur des elektrischen Ofens an. Die elektrostatischen Einflüsse waren stets so klein, daß sie vernachlässigt werden konnten. Etwa vorhandene Leitfähigkeit wurde durch starkes Erhitzen entfernt.

In die so geprüfte Röhre wurden dann 5 g des zu untersuchenden Salzes eingeführt, was durch Abnahme des Schliffes oben leicht ausgeführt werden konnte. Dann wurde mit der Wasserstrahlpumpe der Apparat bis zum Drucke des Wasserdampfes ausgepumpt, während der Hahn *H* geschlossen blieb. Nun wurde durch Öffnen des Hahnes Luft hindurchgezogen, während man an der vorher geeichten Gasuhr das eintretende Luftvolumen ablesen konnte. Die Kupferspäne im Rohre *H* erwärmten die Luft auf die Temperatur des Rohres. So wurde, wenn die Versuchstemperatur erreicht war, ein gleichmäßiger Ionenstrom zwischen die Zylinder gesogen. Der nach Einstellung des Gleichgewichtes herrschende Druck blieb gut konstant. Es wurden dann die Sättigungskurven aufgenommen.

Es zeigte sich nun, wie bei meinen früheren Versuchen, daß die Stromstärken anfangs mit der Zeit sich sehr stark änderten. Gewöhnlich nahm die Leitfähigkeit anfangs stark zu, um nach einer gewissen Zeit ein Maximum zu erreichen; darauf nahm sie ab, bis schließlich nach ca. 2 Stunden die Leitfähigkeit ziemlich konstant war. Jetzt wurde die Beziehung zwischen EMK. und i untersucht und die EMK. bis zur Sättigung gesteigert. War die Durchsaugungsgeschwindigkeit klein, so stiegen die Kurven (Abszissen EMK, Ordinaten i) anfangs steil in die Höhe und erreichten bei verhältnismäßig geringer EMK. den Sättigungszustand; bei noch größerer EMK. begann Ionisation durch Ionenstoß. War die Durchsaugungsgeschwindigkeit groß, so waren die Kurven viel flacher und näherten sich langsamer den Sättigungswerten. Die Kurven sind ähnlich den von mir früher unter ganz anderen Versuchsbedingungen aufgenommenen (Fig. 8, Abh. I, p. 440). Im allgemeinen verlaufen die Kurven so, daß die negativen anfangs stärker ansteigen als die positiven, dann sich aber schneller und besser der konstante Endwert einstellt.

Die Bestimmung von V' wurde auf graphischem Wege vorgenommen. Zu dem Zwecke wurde an die Sättigungskurve die Tangente im Anfangspunkte gezogen. Der Punkt, wo diese Tangente die Tangente an dem Sättigungsstrome

schneidet, wurde als V' angenommen. Das Verfahren ist nicht sehr genau; denn da die Kurven anfangs sehr steil verlaufen, kann man etwas zweifelhaft sein, wie die Tangente zu ziehen ist.

Um den Apparat zu prüfen, wurden zunächst einige Vorversuche mit Jodcadmium gemacht. Es ergab sich bei 300° C für die Geschwindigkeit der +- und —-Ionen bei dem Drucke 27,5 mm in drei verschiedenen Reihen

+	−
0,036	0,045
0,029	0,040
0,038	0,051

Die Zahlen stimmen recht gut untereinander überein und zeigen somit, daß man auf diese Weise rekapitulierbare Werte erhält. Dabei ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, noch gar nicht gesagt, daß die Differenzen von zufälligen Beobachtungsfehlern herrühren.

Auf die eben beschriebene Weise wurden nun die Geschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen der Salze $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 und $ZnBr_2$, ZnJ_2 gemessen. Von einer Bestimmung der Ionengeschwindigkeit beim $ZnCl_2$ mußte abgesehen werden, da dieses Salz schmolz, bevor die Ströme so stark waren, daß sie mit einiger Sicherheit gemessen werden konnten.

Im folgenden wurden meist zwei Messungsreihen mit jedem Salz ausgeführt. In der nachfolgenden Tab. V, welche die Resultate wiedergibt, bedeuten:

T die Temperatur in Celsiusgraden;
p der Druck;
v die Durchsaugungsgeschwindigkeit;
t die Zeit von der Entstehung bis zur Abscheidung (Lebensdauer) der Ionen;
u_+ die Geschwindigkeit der positiven Ionen;
u_- die Geschwindigkeit der negativen Ionen.

Die so erhaltenen Messungsresultate sind nicht vergleichbar. Macht man die Annahme, die durch anderweitige Versuche sehr wahrscheinlich ist, daß die Ionengeschwindigkeiten umgekehrt proportional sind dem Drucke und bezieht alle

Tabelle V.

$CdCl_2$

T	p	v	u_+	u_-	t	
310°	27,4	2,82	0,034	0,041	1,42″	1. Reihe
359°	27,3	2,46	0,028	0,066	1,62″	
388°	23,9	2,81	0,074	0,190	1,42″	
311°	27,3	3,03	0,024	0,024	1,32″	2. Reihe
359°	23,8	2,54	0,032	0,042	1,6″	
389°	20,5	2,90	0,045	0,072	1,38″	
389°	66,6	6,86	0,047	0,059	0,58″	

$CdBr_2$

T	p	v	u_+	u_-	t	
298°	23,9	3,54	0,033	0,050	1,13″	1. Reihe
361°	22,8	3,94	0,042	0,149	1,02″	
296°	22,3	4,04	0,095	0,142	1″	2. Reihe
358°	18,4	3,76	0,099	0,165	1,1″	

CdJ_2

T	p	v	u_+	u_-	t	
319°	29,3	6,25	0,058	0,087	0,64″	1. Reihe
320°	66,2	23,7	0,143	0,270	0,17″	
336°	19,1	3,95	0,053	0,118	1″	
294°	21,5	3,27	0,11	0,18	1,2″	2. Reihe
357°	20,4	2,73	0,072	0,28	1,47″	
336°	39,4	1,37	0,018	0,062	3″	3. Reihe

$ZnBr_2$

T	p	v	u_+	u_-	t	
275°	14,3	2,89	0,091	0,23	1,4″	1. Reihe
317°	14,2	2,35	0,079	0,19	1,7″	
348°	17,3	4,91	0,085	0,25	0,8″	
270°	17,8	4,76	0,10	0,20	0,84″	2. Reihe
312°	18,5	5,15	0,22	0,43	0,73″	

ZnJ_2

T	p	v	u_+	u_-	t	
326°	14,7	2,49	0,056	0,056	1,6″	1. Reihe
318°	19,4	4,34	0,065	0,065	0,92″	2. Reihe
320°	17,5	4,10	0,075	0,075	0,87″	

Ionengeschwindigkeiten auf 760 mm Druck, so erhält man folgende Tabelle, die einen besseren Vergleich der Resultate gestattet.

Tabelle VI.

$CdCl_2$

T	v	u_+	u_-	t	
310°	2,82	0,0012	0,0015	1,42″	1. Reihe
359°	2,46	0,0010	0,0024	1,62″	
388°	2,81	0,0023	0,0059	1,42″	
311°	3,03	0,00086	0,00086	1,32″	2. Reihe
359°	2,54	0,00099	0,0013	1,6″	
389°	2,90	0,0012	0,0020	1,38″	
389°	6,86	0,0041	0,0051	0,58″	

$CdBr_2$

T	v	u_+	u_-	t	
298°	3,54	0,0010	0,0016	1,13″	1. Reihe
361°	3,94	0,0013	0,0045	1″	
296°	4,04	0,0028	0,0042	1″	2. Reihe
358°	3,76	0,0024	0,0040	1,1″	

CdJ_2

T	v	u_+	u_-	t	
319°	6,25	0,0022	0,0033	0,64″	1. Reihe
320°	23,7	0,0045	0,0084	0,17″	
336°	3,95	0,0013	0,0030	1,0″	
294°	3,27	0,0031	0,0050	1,2″	2. Reihe
357°	2,73	0,0019	0,0077	1,47″	
336°	1,37	0,00094	0,0032	3″	3. Reihe

$ZnBr_2$

T	v	u_+	u_-	t	
275°	2,9	0,0017	0,0043	1,4″	1. Reihe
317°	2,35	0,0015	0,0035	1,7″	
348°	4,9	0,0019	0,0057	0,82″	
270°	4,76	0,0024	0,0047	0,84″	2. Reihe
312°	5,15	0,0053	0,0140	0,73″	

ZnJ_2

T	v	u_+	u_-	t	
326°	2,5	0,0011	0,0011	1,6″	1. Reihe
318°	4,34	0,0017	0,0017	0,92″	2. Reihe
320°	4,6	0,00174	0,0017	0,87″	

Vergleicht man die in den vertikalen Reihen verzeichneten Werte für die Ionengeschwindigkeiten miteinander, so erkennt man, daß diese im allgemeinen zunehmen; daraus ist zu schließen: *Die Ionengeschwindigkeiten nehmen mit der Temperatur zu.* Beispielsweise wächst beim $CdCl_2$ in der 2. Reihe die Geschwindigkeit von 0,00086 bei 311° bis 0,0041 bei 389° usw. Vergleicht man weiter die in Reihe I und II bei derselben Temperatur erhaltenen Werte miteinander, so zeigen sich vielfach recht beträchtliche Differenzen. Zum Teil rühren sie daher, daß die Lebensdauer der Ionen verschieden ist; so ist z. B. beim $CdCl_2$ in Reihe 2 bei 389° u_+ 0,0012 bei der Lebensdauer 1,38″, dagegen 0,0041 bei der Lebensdauer 0,58″. Hieraus geht somit hervor: *Die Geschwindigkeit der Ionen ist eine Funktion der Lebensdauer. Je größer die Lebensdauer, um so kleiner ist die Geschwindigkeit.* Es erklärt sich dies Ergebnis leicht, wenn wir annehmen, daß die Ionen sich an indifferente Moleküle anlagern, wodurch natürlich ihre Geschwindigkeit herabgesetzt wird, und zwar um so mehr, je größer ihre Lebensdauer ist, je mehr sie also Gelegenheit haben, sich anzulagern. Eine starke Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeiten von der Durchsaugungsgeschwindigkeit fand auch Harms bei seinen Messungen über die bei der Phosphoroxydation entstehenden Ionen. Man findet aber selbst bei gleicher Temperatur und gleicher Lebensdauer Differenzen für die Geschwindigkeiten in den einzelnen Reihen. So ist z. B. beim $CdCl_2$ bei der Lebensdauer 1,42″ und der Temperatur 388° in der ersten Reihe $u_+ = 0{,}0023$ und $u_- = 0{,}0059$ und in der zweiten Reihe bei der beinahe identischen Temperatur 389° und der nahezu gleichen Lebensdauer 1,38″ $u_+ = 0{,}0012$ und $u_- = 0{,}0020$. Hieraus geht hervor, daß noch ein Faktor berücksichtigt werden muß, der bei den vorhergehenden Versuchen nicht beachtet ist; es ist dies die Dichte des Gases, die wiederum von der Verdampfungsgeschwindigkeit, also von der Oberfläche des Salzes abhängt. Ist die Dichte groß, verdampft also das Salz schnell, so hat das Ion viel mehr Gelegenheit, sich anzulagern, als wenn die Dichte klein ist. Damit ist ein Fingerzeig gewonnen, unter welchen Bedingungen rekapitulierbare Werte erhalten werden können; es muß der Dampf gesättigt sein. Experimentell wird sich dies erreichen lassen, wenn man das Gas durch

eine große Schicht von Salz hindurchleitet. Diesbezügliche Versuche sollen später ausgeführt werden; augenblicklich ist es mir nicht möglich, da es mir nicht gelungen ist, die Materialien für einen großen elektrischen Ofen zu erhalten.

Die von Garrett[1]) gemessenen Geschwindigkeiten stimmen der Größenordnung nach mit meinen überein. So erhielt er z. B. bei 213° und 30 mm Druck für ZnJ_2

$$u_+ = 0{,}033 \text{ cm/sec},$$
$$u_- = 0{,}56 \quad \text{„}$$

und für CdJ_2

$$u_+ = 0{,}073 \text{ cm/sec}.$$

Bezieht man diese Werte auf 760 mm Druck, so erhält man für

ZnJ_2 $u_+ = 0{,}0014$, $u_- = 0{,}022$,
CdJ_2 $u_+ = 0{,}0029$.

Bei der höheren Temperatur von ca. 300° erhielt ich als Mittelwert $u_+ = 0{,}002$.

Im einzelnen zeigen sich aber große Differenzen; so ist z. B. bei Garrett das Verhältnis bei ZnJ_2 von u_+ zu u_- wie 1 : 16 und bei CdJ_2 wie 1 : 8. Nun haben auch bei meinen Messungen die negativen Ionen stets größere Geschwindigkeit wie die positiven, aber das Verhältnis ist stets viel kleiner. Aus den auf p. 342 erwähnten Gründen kann ich auch dieses Ergebnis von Garrett nicht für zuverlässig halten.

Die Ionen der Salzdämpfe besitzen Geschwindigkeiten, die der Größenordnung nach übereinstimmen mit den von Harms bei der Oxydation des Phosphors und von Mc Clelland in Flammengasen in größerer Entfernung von der Flamme gefundenen. In allen diesen Fällen hat eine Anlagerung von indifferenten Molekülen an die Ionen stattgefunden.

Schluß. — Ich habe lange geschwankt, ob ich diese noch nicht endgültigen Werte für die Ionengeschwindigkeiten der Salzdämpfe veröffentlichen sollte; aber ich habe mich trotzdem entschlossen, diese Arbeit vorläufig abzuschließen, da es mir wegen des Fehlens der nötigen experimentellen Hilfsmittel augenblicklich nicht möglich ist, sie fortzusetzen. Ich hoffe aber, später darauf zurückzukommen.

---

1) A. E. Garrett, Phil. Mag. 13. p. 728. 1907.

Resultate.

1. Selbst bei sehr hoher Temperatur kann, wenn die Oberfläche konstant bleibt, die Leitfähigkeit der Salzdämpfe unabhängig von der Zeit sein. Die so häufig beobachtete anfängliche Zunahme der Leitfähigkeit rührt daher, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Dämpfe nur allmählich in den Raum gelangen, wo die Leitfähigkeit gemessen wird. Die später eintretende Abnahme der Leitfähigkeit hat ihren Grund darin, daß die Salze zusammenbacken, wodurch ihre Oberfläche und damit auch die Verdampfungsgeschwindigkeit kleiner wird; gleichzeitig nimmt hierbei die Dampfdichte und Ionisation ab.

2. Es ist nicht gelungen, trotz vielfacher Versuche, rekapitulierbare Werte für die Stromstärke zu erhalten.

3. Die Messungen der Ionengeschwindigkeiten der Salzdämpfe ergeben Werte, die der Größenordnung nach übereinstimmen mit den von Harms bei der Oxydation des Phosphors und den von Mc Clelland in Flammengasen in größerer Entfernung von der Flamme erhaltenen. In allen diesen Fällen hat eine Anlagerung von indifferenten Molekülen an die Ionen stattgefunden.

4. Die Ionengeschwindigkeiten nehmen mit der Temperatur zu und mit der Lebensdauer ab.

Ein Teil der benutzten Apparate sind aus Mitteln, die mir von der Jagor-Stiftung in Berlin zur Verfügung gestellt worden sind, angeschafft. Dem Kuratorium spreche ich hierfür meinen herzlichen Dank aus.

Münster i. W., 6. Mai 1918,
Physikalisches Institut.

(Eingegangen 13. Mai 1918.)

3. *Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs;* *von O. Hardtke.*

Inhalt: 1. Einleitung, Emissionsbedingungen. — 2. Methoden. — 3. Das Bogenspektrum des Stickstoffs im Sichtbaren. — 4. Das Funkenspektrum des Stickstoffs. — 5. Die Banden des N_2^+-Molekülions. — 6. Die Banden des N_2^{++}-Molekülions (die negative Bandengruppe). — 7. Die Banden des N-Atoms. — 8. Die 3. positive Bandengruppe. — 9. Übersicht über die Spektren des Stickstoffs. — 10. Ergebnisse.

1. *Einleitung, Emissionsbedingungen.* — Bis zu Beginn dieses Jahrhunderts war das Ziel fast aller spektralanalytischer Untersuchungen die möglichst genaue Bestimmung von Wellenlängen möglichst vieler Linien in Spektren, die man — weil am leichtesten — im elektrischen Lichtbogen oder Funken erzeugte, und das Aufsuchen zahlenmäßiger Gesetzmäßigkeiten zwischen ihnen. Die Frage nach den Bedingungen, unter denen die Emission der verschiedenen Spektren stattfand, wurde zumeist vernachlässigt. So stehen selbst in dem großen sechsbändigen Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser die geringfügigen Mitteilungen in dieser Beziehung in Mißverhältnis zu den ausführlichen Angaben von Wellenlängen. Die einseitige Bevorzugung dieses Teiles der Untersuchungen an Spektren mag größtenteils dadurch zu erklären sein, daß die Entladungsvorgänge, die die verschiedenen Spektren hervorbringen, noch nicht genügend aufgeklärt waren. Nachdem nun aber in neuerer Zeit die Vorgänge der elektrischen Strömung in Gasen weitgehend erforscht worden sind, und auch die Frage nach den Trägern der Spektren insbesondere durch die Arbeiten von J. Stark und seinen Mitarbeitern ziemlich erschöpfend beantwortet worden ist, ist es an der Zeit, für ausgewählte chemische Elemente die Bedingungen, unter denen ihre bereits bekannten, oder unter Umständen auch neuen Spektren auftreten, eingehend zu untersuchen. Unter diesem Gesichtspunkte wurde für die vorliegende Arbeit der Stickstoff

gewählt, von dem bereits mehrere Spektren bekannt sind. Die Wahl der Bedingungen geschah nach den Richtlinien, welche sich aus den Feststellungen oder Vermutungen über Träger von Spektren ergaben.[1]) Nach den Untersuchungen von J. Stark sind die Träger der Bogen- und der Funkenlinien positive Atomionen, und zwar nennt Stark[2]) Bogenlinien solche, die durch einwertige, und Funkenlinien solche, die durch mehrwertige positive Atomionen angeregt werden. Das Auftreten dieser beiden Spektren ist also an das Vorhandensein ihrer Träger, der positiven Atomionen geknüpft.

Einwertige positive Atomionen treten in erheblicher Zahl in langsamen Kanalstrahlen auf, ferner in der positiven Säule bei mäßiger Stromdichte, also bei mäßiger Temperatur. Daher haben ja ihre Linien, da sie für metallische Elemente zunächst im Lichtbogen unter der letzten Bedingung beobachtet wurden, ihre Bezeichnung erhalten. Das Auftreten mehrwertiger Atomionen hat dagegen große Geschwindigkeit der stoßenden Kanal- und Kathodenstrahlen zur Voraussetzung. Sie treten also in Kanalstrahlen von erheblicher Geschwindigkeit und in den schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht auf, ferner im kondensierten oder oszillatorischen Funken, wo infolge sehr hoher Temperatur sowohl die Gasmoleküle, wie die Ionen (Atomionen und Kathodenstrahlen) große, wenn auch ungeordnete Geschwindigkeiten besitzen. Da am oszillatorischen Funken die Spektren der mehrwertigen Ionen zuerst beobachtet worden sind, sind sie demnach Funkenspektren genannt worden. Zur Herstellung der Lichtemission der Bogen- und Funkenspektren stehen also folgende Bedingungen zur Verfügung:

langsame und schnelle Kanalstrahlen,
mäßig schnelle und schnelle Kathodenstrahlen,
negative Glimmschicht,
positive Säule (langsame Kathodenstrahlen) bei mäßig großer Stromdichte (mäßige Temperatur),
positive Säule bei hoher Stromdichte (hohe Temperatur),
der kondensierte Funke.

---

1) J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. 14. p. 189. 1917.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 102. 1913.

Was die Bandenspektren anbetrifft, so sind ihnen nach den Untersuchungen von J. Stark, neben neutralen Molekülen, die mehratomigen Molekülionen als Träger zuzuweisen. So ist beim Stickstoff ein Bandenspektrum des einwertigen Molekülions, N_2^+, und des zweiwertigen Molekülions, N_2^{++}, zu erwarten.

Die Bedingungen für das Auftreten der einwertigen Molekülionen sind: Niedrige Temperatur, sodaß nur geringe Dissoziation in einzelne Atome eintritt, und kleine Kathodenstrahlen- oder Kanalstrahlengeschwindigkeit. Ihre Spektren sind also in der positiven Säule bei kleiner Stromdichte zu erwarten, wo ja bekanntlich die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen gering ist, und zwar sowohl in geschichteter, als auch ungeschichteter Säule. Man wird ihnen auch in der negativen Glimmschicht begegnen, die ja neben schnellen Kathodenstrahlen, infolge deren Bremsung, oder als Sekundärstrahlung auch langsame enthält. Und schließlich werden sie in Kanalstrahlen von kleiner Geschwindigkeit auftreten. Doch tritt hier schon wegen der größeren Masse der stoßenden Kanalstrahlenteilchen wohl erhebliche Dissoziation in Atome ein, so daß wir sie am intensivsten natürlich in der positiven Säule bei mäßiger Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen finden werden.

Zweiwertige Molekülionen sind bei großen Kathoden- und Kanalstrahlengeschwindigkeiten, welche zur Abtrennung zweier Elektronen vom Molekül ausreichen, zu erwarten. Ihre Spektren werden demnach in schnellen Kathoden- und Kanalstrahlen (also auch im negativen Glimmlicht) zu finden sein.

Die Bedingung für das Auftreten des Spektrums des einzelnen neutralen Atoms aus mehratomigen Gasmolekülen ist nach J. Stark deren Dissoziation infolge ausreichend hoher Temperatur, die jedoch auch wieder nicht allzu hoch sein darf, wie im oszillatorischen Funken, da dann die gebildeten neutralen einzelnen Atome sofort der Ionisation verfallen.

Auf Grund dieser Erwägungen wurden die angegebenen Emissionsbedingungen für den Fall des Stickstoffs verwirklicht und die dabei erhaltenen Spektrogramme untersucht.

2. *Methoden.* — Zu den Aufnahmen wurden drei Arten von Stromröhren verwendet.

a) Kanalstrahlenröhre (Fig. 1). Die Länge betrug 40 cm, der Durchmesser 6 cm. Die mittlere Elektrode war mit vielen Durchbohrungen versehen und wurde durch drei seitliche Ansätze festgehalten, von denen zwei aus Glas waren, während der Dritte aus Aluminium bestand und gleichzeitig als Stromzuführung diente. Das Bild der Kanalstrahlen wurde mittels

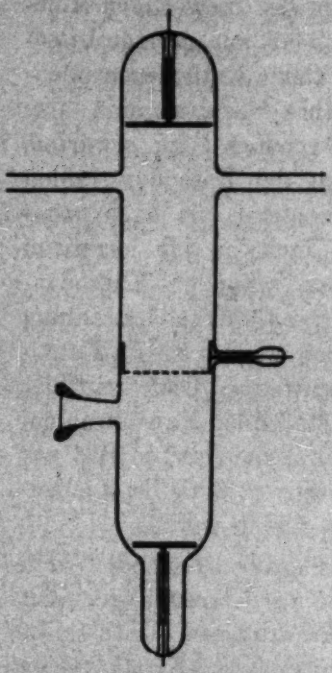


Fig. 1.

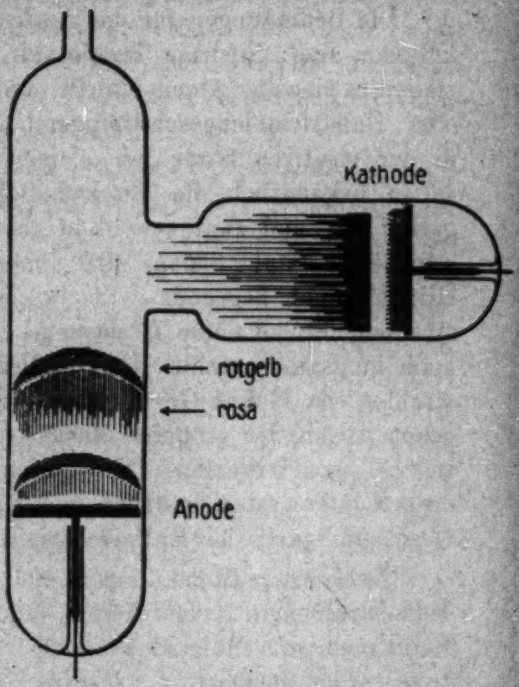


Fig. 2.

eines Tessars f: 3,5, f = 50 mm unter Verkleinerung auf $^1/_4$—$^1/_5$ auf den Spalt geworfen. Ein aufgekittetes Quarzfenster ermöglichte die Aufnahmen des ultravioletten Teiles des Spektrums. Zwecks Untersuchung der Lichtemission der ersten Kathodenschicht, sowie des negativen Glimmlichtes wurde die durchlöcherte Elektrode zur Kathode und die (untere) Hilfselektrode zur Anode gemacht. Die Röhre stand mittels zweier Ansätze mit dem Vorratsgefäß für Stickstoff und der Luftpumpe in Verbindung.

b) Stromröhre für die positive Säule, bei geringer Stromdichte (Fig. 2). Da bei koaxialer Anordnung der Elektroden

das negative Glimmlicht bei sinkendem Druck die positive Säule stark zurückdrängt, so würde zur Vermeidung dieses Übelstande sein unverhältnismäßig großer Abstand der Elektroden erforderlich sein. Dies wird durch die Anordnung von Kathode und Anode in zwei zueinander senkrechten Röhren vermieden. Ein Seitenfenster mit aufgekitteter Quarzplatte gestattete wieder die Beobachtung des ultravioletten Teiles der Lichtemission. Die Abbildung des zu untersuchenden Teiles der Glimmentladung auf den Spalt des Glasspektrographen geschah wie unter a). Ebenso stand der Quarzspektropraph mit seinem Spalt dicht vor dem Fenster.

c) Geißlerröhre zur Untersuchung der Lichtemission der positiven Säule bei mäßiger und großer Stromdichte. Sie bestand aus einer Kapillare von 2,5 mm Durchmesser, die sich an beiden Enden erweiterte und hier die Elektroden enthielt. Bei den Aufnahmen stand sie dicht vor dem Spalt.

Als Stromquelle bis zu Spannungsdifferenzen von 3500 Volt diente eine Hochspannungsdynamomaschine, für größere Spannungen ein mit Wechselstrom von 125 Volt betriebenes großes Induktorium. Bei einigen Aufnahmen wurde auch statt des Wechselstromes im primären Stromkreise, Gleichstrom von 72 Volt und Hammerunterbrecher benutzt. Eine Ventilröhre diente zur Gleichrichtung des erhaltenen hochgespannten Wechselstromes. Um in der Geißlerröhre oszillatorische Funkenentladungen zu erhalten, wurde sie mit einer Leidener Flasche von 0,00833 M. F. Kapazität und einer Funkenstrecke in Luft (Durchmesser der Kugeln 2 cm) teils in Reihe, teils parallel geschaltet.

Für Aufnahmen am sichtbaren Teil des Spektrums wurde ein Spektrograph verwendet, den J. Stark eingehend schon an anderer Stelle beschrieben hat.[1]) Sein Spaltobjektiv hat eine Öffnung von f : 6,5 bei 30 cm Brennweite, das Kameraobjektiv, ein Tessar der Firma C. Zeiss-Jena, eine solche von 1 : 3,5 bei 21 cm Brennweite. Für kleine Dispersion — bei λ 4400 22 Å : 1 mm — wurde er mit einem, für größere Dispersion — bei λ 4400 12 Å : 1 mm — mit zwei großen ausgezeichneten Verbundprismen versehen.

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 40. p. 508. 1913.

Als Quarzspektrograph wurde ein Einprismenapparat von Steinheil verwendet. Er war so eingestellt, daß er das ganze Gebiet von λ 4500—2000 gleichmäßig scharf zeichnete. Seine Dispersion war dann bei λ 4000 38 Å : 1 mm, bei λ 3000 18 Å : 1 mm, und bei λ 2500 10 Å : 1 mm.

Die benutzten Platten waren folgende: Für blau und violett Hauff ultrarapid, für ultraviolett Hauff extrarapid, für gelb und grün die auch für blau und violett sehr empfindliche Hauff orthochromatisch extrarapid und für rot eine panchromatische Platte.

Vor Aufnahmen des Spektrums wurden die Röhren bei Belastung mit hoher Stromdichte mehrere Stunden lang zuerst unter Spülung mit Wasserstoff, dann mit Stickstoff gereinigt, bis bei Füllung mit dem letzten Gase Selbstevakuation eintrat.

Die Linienspektren des Stickstoffs.

3. *Das Bogenspektrum des Stickstoffs im Sichtbaren.* — Bereits W. Hermann[1]) beobachtete an Kanalstrahlen in Stickstoff das Auftreten einiger neuer Linien, die er dem Stickstoff zuschrieb. Es sind dies die vier Linien seiner Gruppe *F*, denen er die Wellenlängen λ 5565—4150,5—4110,0—4100,0 zuweist. Von Stark wurde dann später[2]) gezeigt, daß sie hinsichtlich ihres Kanalstrahlendopplereffektes das Verhalten von Linien einwertiger positiver Atomionen zeigen.

Es erhob sich nun die Frage, ob außer den von Hermann angegebenen Linien sich noch weitere gleichen Charakters (Bogenlinien) im sichtbaren Teil des Stickstoffspektrums nachweisen lassen, und ob sie gerade bei den für Bogenlinien charakteristischen Bedingungen am stärksten emittiert werden. Ist dies der Fall, so müssen sie am intensivsten im Spektrum langsamer Kanalstrahlen auftreten, weniger stark dagegen in den schnelleren Kanalstrahlen, ferner in der ersten Kathodenschicht, wo ja auch langsame Kanalstrahlen vorhanden sind. Man wird sie dagegen nicht, oder und in sehr geringer Intensität im negativen Glimmlicht finden, und überhaupt nicht in der positiven Säule bei kleiner Stromdichte. Wohl aber werden

1) W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 567. 1906.
2) J. Stark u. R. Künzer, Ann. d. Phys. 45. p. 29. 1914.

sie dort stark auftreten bei mäßiger Stromdichte, also unter Bedingungen, wie sie die Entladung in einer Kapillare bietet.

Meine Aufnahmen bestätigten voll und ganz diese Erwartungen. Ich untersuchte sowohl die Kanalstrahlen, wie auch die erste Kathodenschicht und das negative Glimmlicht bei verschiedenstem Kathodenfall (800—1000 Volt, 4000—5000 Volt, 8000—9000 Volt) und besonders wurden bei den Aufnahmen an der positiven Säule mittels der Geißlerröhre die Bedingungen in der verschiedensten Weise variiert.

Im folgenden mögen die Ergebnisse der Untersuchungsreihe angeführt werden, wo die Röhre im Schwingungskreis lag. Die Kapazität, eine Leidener Flasche von 0,00333 M. F., war parallel zur Röhre und Funkenstrecke geschaltet. Das Induktorium, mit dem die Entladung hervorgerufen wurde, wurde mit Gleichstrom einer Batterie von 72 Volt betrieben. Die Stromstärke im Primärstromkreis betrug 2,2 Ampère. Eine Erhöhung auf 3 Ampère hatte auf die Art des entstehenden Spektrums keinen Einfluß. Dieses war vielmehr von der Stromdichte abhängig und diese wieder vom Druck und von der Länge der Funkenstrecke. Dies war schon rein äußerlich an der Farbe des von der Glimmentladung ausgesandten Lichtes zu erkennen. Sie war intensiv rötlich, wenn der Funke kurz, die Stromdichte gering war, wurde darauf zuerst bläulich, dann weißlich, in dem Maße, wie der Funke länger und knallender, die Stromdichte also größer wurde. Es wurden zwei Versuchsreihen, bei einem Druck von 50 mm und von 1 mm ausgeführt. Folgende Tabelle mag eine Übersicht über das Auftreten von Bogenlinien geben.

Ort der Emission		Bogenlinien
Kanalstrahlen	langsame (800—1000 Volt) . .	stark
	mittlere (4000—5000 Volt) . .	mittelstark
	schnelle (8000—9000 Volt) . .	schwach
1. Kathodenschicht		stark
Kathodendunkelraum		schwach
Negatives Glimmlicht		schwach — fehlend
Positive Säule	geringe Stromdichte	unsichtbar
	mäßige Stromdichte	stark
	große Stromdichte	sehr schwach

Die Aufnahmen zur Bestimmung der Wellenlängen der neuen Bogenlinien wurden mit großer Dispersion ausgeführt. Als Vergleichsspektrum dienten die Helium- und Eisenlinien. Letztere wurden in der Weise erhalten, daß das Licht eines Lichtbogens zwischen Eisenelektroden von einem weißen Karton in die Spaltöffnung reflektiert wurde. Auf diese Weise war völlige Füllung des Spaltobjektives mit dem Lichte und damit unveränderte Lage der Eisenlinien gewährleistet. Über die Genauigkeit der Messungen ist folgendes zu sagen: Es entsprach bei der gewählten Dispersion einem Linienabstand von 0,1 mm bei λ 5800 eine Wellenlängendifferenz von 4,8 Å, bei 4900 eine solche von 2,4 Å und bei 4300 von 1,0 Å. Da die Lage der Linien bis auf $\pm 0{,}01$ mm genau gemessen werden konnte, ist der wahrscheinliche Fehler

für λ 5832 bis 4900 $< \pm 0{,}5$ Å,
für λ 4900 bis 4300 $< \pm 0{,}25$ Å,
für λ 4300 bis 4223 $< \pm 0{,}10$ Å.

Die Wellenlängen der Linien λ 5182 und 5170 haben einen größeren Fehler, als den angegebenen, da sie wegen geringer Intensität nicht genau gemessen werden konnten. Für die Linien von λ 4215 an dienten als Vergleichslinien nur die außerdem auf der Platte befindlichen Helium- und Stickstoffunkenlinien nebst -bandenkanten. Ihr wahrscheinlicher Fehler wird daher etwas größer sein, als der der vorhergehenden Bogenlinien, jedoch nicht größer als $\pm 0{,}5$ Å.

Die Intensitätsangaben entsprechen den Schwärzungen der photographischen Platte.

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
5832,0	2	5170	1	4215	4
5623,5	3	4935,5	3	4213	4
5617,0	3	4915,5	2	4193	3
5564,0	6	4670,0	5	4187	2
5559,5	6	4660,3	3	4180	3
5544,0	2	4492,5	2	4166	8
5372,5	3	4485,5	4	4151	10
5366,5	1	4466,5	5	4145	7
5357,0	3	4337,0	4	4137	6
5330,0	4	4324,3	2	4114	1
5309,0	2	4317,7	4	4112	1
5292,5	2	4313,3	1	4110	10
5282,0	3	4305,5	5	4100	7
5182	1	4223,0	3	4012	2

Die Doppellinie λ 5564,0 und 5559,5 wird von J. Stark[1]) als die Nordlichtlinie angesprochen. Außerdem hat J. Stark bereits einige der angegebenen Linien als im Nordlichtspektrum vorkommend, mitgeteilt.

4. *Das Funkenspektrum des Stickstoffs.* — Es ist bereits von einer großen Anzahl von Beobachtern im oszillatorischen Funken erhalten und ausgemessen worden. Nach meinen Aufnahmen werden die Funkenlinien stark durch schnelle Kanalstrahlen angeregt, ebenso wie durch rasche Kathodenstrahlen. Sie finden sich daher auch intensiv im negativen Glimmlicht, weniger kräftig in der ersten Kathodenschicht. In der positiven Säule treten sie kräftig auf bei großer Stromdichte, wie sie der oszillatorische Funke hervorruft.

Ort der Emission		Funkenlinien
Kanalstrahlen	langsame	schwach
	schnelle	stark
1. Kathodenschicht		mittelstark
Kathodendunkelraum		schwach
Negatives Glimmlicht		stark
Positive Säule	geringe Stromdichte	unsichtbar
	mäßige Stromdichte	schwach
	große Stromdichte	stark

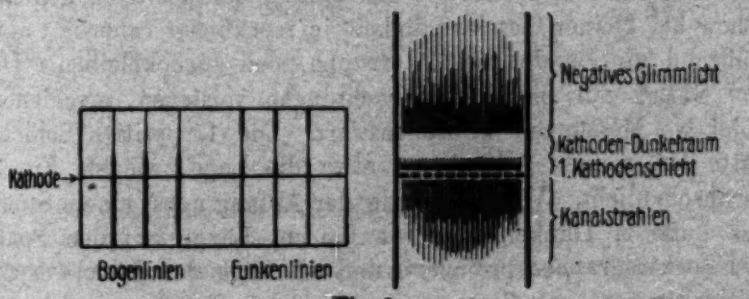


Fig. 3.

Der Unterschied im Verhalten von Bogen- und Funkenlinien ist in Fig. 3 veranschaulicht. Der rechte Teil derselben stellt die Glimmentladung an der Kathode dar. Links ist ein schematisiertes Spektrum gezeichnet, in dem die Breite der Bogen- und Funkenlinien die Intensität derselben in dem zugehörigen Teil des Glimmstroms darstellt.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 55. p. 598. 1918.

Die Bandenspektren des Stickstoffs.

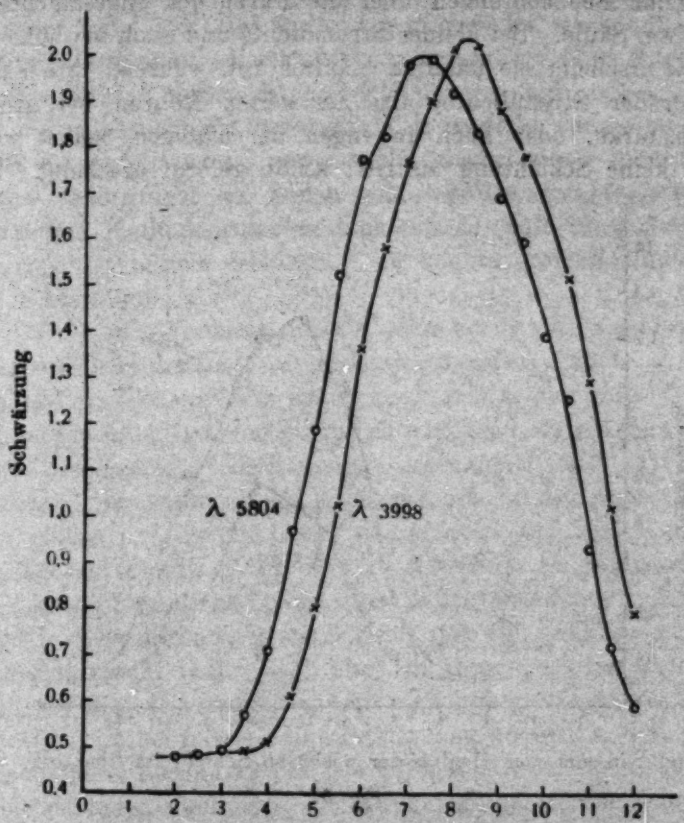
5. *Die Banden des N_2^+-Molekülions* (die 1. und 2. positive Gruppe nach Deslandres). Als 1. und 2. positive Gruppe hat Deslandres zwei Bandengruppen des Stickstoffs bezeichnet, von denen die erste von etwa λ 7600 bis 5000 reichend im Roten und Gelben liegt. Die zweite umfaßt die blauen und violetten Banden und reicht ungefähr von λ 5300 bis 2800. Sie treten, wie bekannt, in großer Stärke an der positiven geschichteten, sowie ungeschichteten Säule auf. Da sie von langsamen Kathodenstrahlen angeregt werden, so ordnet J. Stark ihnen das unter diesen Bedingungen entstehende N_2^+-Molekülion als Träger zu.

Nach dieser Auffassung haben also sowohl die erste, wie die zweite positive Bandengruppe denselben Träger, so daß ein Grund, sie als getrennte Spektren anzuführen, nicht mehr besteht.

Immerhin bleibt ein Unterschied in den Bedingungen, unter denen die beiden Gruppen auftreten, bemerkenswert. So hat J. Stark bereits eine Verschiedenheit hinsichtlich der Geschwindigkeit der anregenden Kathodenstrahlen beobachtet. Es tritt nämlich die 1. Gruppe im Anfang der positiven Schicht schon bei kleiner Geschwindigkeit in merklicher Intensität auf, während die Banden der 2. Gruppe noch zurückbleiben. Da von Stark nur okulare Beobachtungen vorliegen, erschienen objektive Messungen wünschenswert. Die 1. positive Schicht hatte bei meinen Aufnahmen etwa die Lage, wie sie Fig. 2 veranschaulicht. Von ihr wurde der Anfang nebst einem Stück des äußeren Dunkelraums von 0,5 cm Länge auf den Spalt des Spektrographen projiziert, und die Lage der Schicht sorgfältig konstant gehalten.

Um die Verteilung der Intensität entlang der positiven Schicht für die zwei Bandengruppen zu bestimmen, wurde für je eine Bande im roten und violetten Teil des Spektrums, nämlich für λ 5804 und 3998 die Verteilung der Schwärzung im Spektrogramm ausgemessen und graphisch dargestellt. Wie Fig. 4 zeigt, tritt die 1. Gruppe, vertreten durch die Bande λ 5804, in der Tat schon früher auf, als die 2. Gruppe, vertreten durch λ 3998.

Ein entsprechender Unterschied findet sich außerdem noch in der 1. Gruppe selber, für die roten und gelben Banden, insofern, als die ersteren wieder noch früher im Spektrogramm



Abstand in mm vom Beginn der positiven Schicht im Spektrogramm

Fig. 4.

erscheinen, als die letzteren (Fig. 5). Man sieht hier, daß die rote Bande λ 6252 ihr Intensitätsmaximum eher erreicht, als die gelbe λ 5373.

Zur Deutung dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Bandengruppen hat J. Stark angenommen, daß für die Emission der 1. Gruppe das N_2^+-Molekülion während der Anlagerung eines negativen Elektrons länger optisch frei sei, als für die 2. Gruppe.

Die vorstehenden Aussagen über die Abhängigkeit der Intensität der 1. und 2. positiven Gruppe von der Geschwindigkeit der sie anregenden Kathodenstrahlen erklärt auch die folgenden Beobachtungen über die Farbe der ungeschichteten positiven Säule. Bei kleiner Stromdichte und auch bei höherem Druck erscheint sie nämlich bläulich rot, während ihre Farbe bei großer Stromdichte, also in weiten Röhren bei großer Stromstärke, oder auch in engen bei mäßiger, selbst wenn noch keine Schichtung auftritt, schön gelbrot erscheint. Die

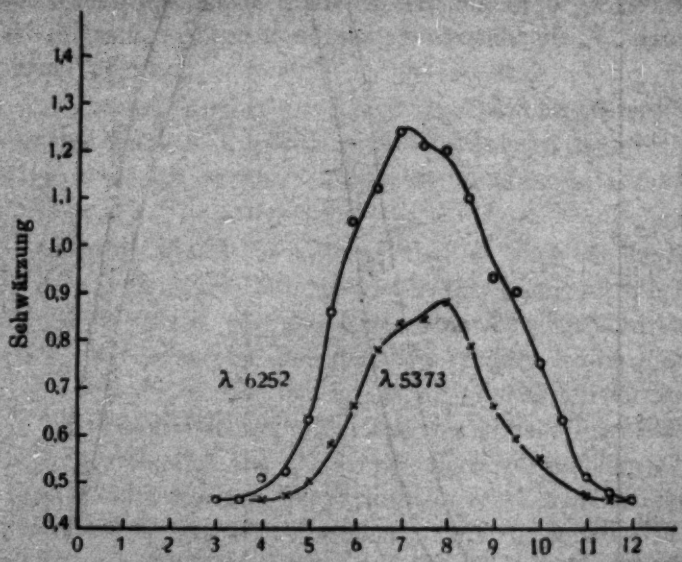


Fig. 5.

Erklärung ist folgende. Bei großer Stromdichte ist der Spannungsabfall in der Röhre und somit die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen kleiner, als bei kleiner Stromdichte. Infolgedessen überwiegt die Intensität der rotgelben Banden. Genau so liegen die Verhältnisse in der geschichteten positiven Säule. Im Anfang jeder Schicht überwiegen die langsamen Kathodenstrahlen und mit ihnen die rotgelben Banden, während in späteren Querschnitten unter der Mitwirkung der schnelleren Kathodenstrahlen die blauvioletten stärker sind. Daher haben wir im Anfang jeder Schicht einen rotgelben Saum und einen blauroten bis rosafarbigen Hauptteil (Fig. 2).

Eine weitere Bestätigung dieser Erklärung fand ich bei Aufnahmen des Anodenlichtsaumes unter Bedingungen, die in der davor liegenden ungeschichteten Säule das Auftreten der rotgelben Banden begünstigen. Wie die bläuliche Farbe erwarten ließ, fand sich hier, wo infolge des starken Anodenfalls schnelle Kathodenstrahlen auftreten, ein Überwiegen der Intensität der blauvioletten Banden.

Hinsichtlich der negativen Glimmschicht war zu erwarten, daß die N_2^+-Banden, wenn auch schwächer als in der positiven Säule, dort zu finden sein würden, da hier ebenfalls langsame Kathodenstrahlen vorkommen. Daß dies in der Tat zutrifft, ist bereits bekannt. Ich konnte diese Vermutng erneut bestätigen.

Über das Auftreten der N_2^+-Banden in den Kanalstrahlen finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. J. Stark und W. Hermann[1]) und später noch einmal Hermann[2]) haben sie in den Kanalstrahlen gefunden, dagegen hat sie R. Seeliger[3]) nicht beobachtet. Nach meinen Aufnahmen tritt sowohl die erste, als auch die zweite Bandengruppe in den Kanalstrahlen bei großen und kleinen Geschwindigkeiten auf, freilich mit weit geringerer Intensität, als etwa in der positiven Säule oder im negativen Glimmlicht bei gleicher Belichtungsdauer und Stromstärke. Der Grund, weshalb Seeliger sie im Kanalstrahlenspektrum nicht fand, liegt eben in ihrer geringen Intensität und der dadurch bedingten Unterbelichtung seiner Aufnahmen.

Was insbesondere seine Bemerkung anbetrifft, daß „einige der Banden, besonders die bei 4094, 3857 bis 3671, von Kathodenstrahlen überhaupt nicht angeregt zu werden scheinen", so ist sie wenigstens für λ 4094 unrichtig — die anderen konnte ich nicht nachprüfen, da sie auf meinen Spektrogrammen nicht mehr vorhanden waren —. Jene Bande λ 4094 macht keine Ausnahme hinsichtlich der allgemeinen Bedingungen für das Auftreten positiver Banden. Ich fand sie sowohl in langsamen, als auch in schnellen Kanalstrahlen, ebenso wie im negativen Glimmlicht und in der 1. Kathodenschicht, also bei schnellen und langsamen Kathodenstrahlen.

---

1) J. Stark und W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 92. 1906.
2) W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 567. 1906.
3) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. 16. p. 55. 1915.

Im kondensierten Funken treten, wie bekannt, die N_2^+-Banden nicht auf. Ebenso konnte ich ihr Fehlen in der positiven Säule der oszillatorischen Entladung in der Kapillare bestätigen. Der Grund hierfür ist die weitgehende Dissoziation der N_2-Moleküle, infolge hoher Temperatur, in einzelne Atome, beziehungsweise Atomionen.

Ort der Emission	N_2^+-Banden
Kanalstrahlen { langsame . . .	schwach
Kanalstrahlen { schnelle . . .	schwach
1. Kathodenschicht	schwach
Kathodendunkelraum	schwach
Negatives Glimmlicht	mittelstark
Positive Säule	stark
Anodenlichtsaum	sehr stark

6. *Die Banden des N_2^{++}-Molekülions* (die negative Bandengruppe). — Wie bereits erwähnt wurde, sind die N_2^{++}-Banden nur bei großer Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zu erwarten, da ihr Träger, das zweiwertige Molekülion, zu seiner Entstehung aus dem N_2-Molekül durch zweifache Ionisierung große Energie gebraucht. Aus diesem Grunde erblickt sie Stark in den negativen Banden. In Übereinstimmung hiermit steht die bekannte Tatsache, daß sie in der positiven Säule nicht in merklicher oder doch nur in sehr geringer Intensität, wohl aber kräftig in der negativen Glimmschicht vorkommen. Ferner sind sie auch in den Kanalstrahlen beobachtet worden.

Ich konnte alle diese Beobachtungen bestätigen. In etwas größerer Intensität als in der positiven Säule habe ich sie außerdem noch in dem Anodenlichtsaum erhalten.

Ort der Emission	Negative Banden
Kanalstrahlen { langsame . .	mittelstark
Kanalstrahlen { schnelle . .	stark
1. Kathodenschicht	stark
Kathodendunkelraum . . .	stark
Negatives Glimmlicht . . .	stark
Positive Säule	sehr schwach
Anodenlichtsaum	schwach

7. *Die Banden des N-Atoms.* — Unter den sogenannten Cyanbanden versteht man die Bandengruppen, deren Hauptkanten bei λ 4606—4216—3883—3590—3360 liegen. Da sie intensiv im Kohlelichtbogen in Luft, in der Cyanflamme und auch in Entladungen in Gasen, die Stickstoff und Kohlenstoff enthalten[1]), vorkommen, wurden sie bis vor kurzem dem Cyan zugeordnet. W. Grotrian und C. Runge[2]) zeigten dann jedoch, daß sie in langen Stickstofflichtbögen auftreten, auch wenn nachweislich weder Cy noch C anwesend war. Sie schreiben diese Banden also dem reinen Stickstoff selbst zu und nicht einer etwaigen Verbindung desselben mit anderen chemischen Elementen.

Der Träger dieser sogenannten Cyanbanden wird von J. Stark in dem neutralen, einatomigen Stickstoffmolekül vermutet. Es treten nämlich die „Cyanbanden" im Stickstoff bei hoher Temperatur auf (3000°), unter Bedingungen, die eine weitgehende Dissoziation der N_2-Moleküle in einzelne Atome erwarten lassen, wenn sie nicht wieder sofort Reaktionen mit Sauerstoff oder anderen Gasen eingehen können. Darum sind sie ja stark vorhanden im Kohlelichtbogen, in dem, wie Grotrian und Runge angeben, der Sauerstoff durch den Kohlenstoff gebunden wird, und im Hochspannungslichtbogen zwischen Metallelektroden in reinem Stickstoff bei atmosphärischem Druck. Wenn die Vermutungen über den Träger der Cy-Banden richtig sind, dann sind sie auch bei *kleinem* Druck in der Geißlerröhre an der positiven Säule zu erwarten, wenn nur die Stromdichte genügend hoch ist. Sie darf andererseits aber auch nicht so groß gewählt werden, daß Ionisation der einzelnen Atome eintritt.

Ich konnte diese Vermutungen in der Tat bestätigen. Ich erhielt die „Cyanbanden" nicht in der positiven Säule in der weiten Röhre bei kleiner und großer Stromstärke, auch nicht in der Geißlerröhre bei kleiner Stromdichte, dagegen bei mäßiger Stromdichte, wenn die Temperatur zwar hoch war, aber noch nicht derart, daß Bogen- und Funkenlinien intensiv auftreten, die einzelnen N-Atome also schon weitgehend ionisiert werden.

---

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. V. Leipsig 1910.
2) W. Grotrian und C. Runge, Physik. Zeitschr. 15. p. 545. 1914.

Die Bedingungen liegen also zwischen denen für das günstigste Auftreten der N_2^+-Banden und dem der Bogenlinien. Auf diese Weise erhielt ich die Bandenkanten bei λ 4532—4515—4216—4197—4181—4168—4158.

In der negativen Glimmschicht sowie in den Kanalstrahlen treten die N-Banden nach meinen Spektrogrammen nicht in merklicher Intensität auf. Dies Ergebnis ist so zu deuten, daß unter diesen Bedingungen die Zahl der einzelnen N-Atome, soweit sie von dem lichterregenden Stoß der Kathoden- und Kanalstrahlen getroffen werden, klein ist im Verhältnis zur Zahl der N^+-Atomionen und der N_2^+-Molekülionen.

Ort der Emission		N-Banden
Kanalstrahlen	langsame	unsichtbar
	schnelle	"
1. Kathodenschicht		"
Kathodendunkelraum		"
Negatives Glimmlicht		"
Positive Säule, Stromröhre		"
" " Geißlerröhre	kleine Stromdichte	"
	mäßige "	mittelstark
	große "	unsichtbar
Lichtbogen bei hohem Druck		stark

8. *Die 3. positive Bandengruppe.* — Unter dieser Bezeichnung faßte Deslandres eine Anzahl von Banden im ultravioletten Teil des Spektrums, von etwa λ 3010—2050 zusammen, die bis jetzt meist dem elementaren Stickstoff selber zugeschrieben wurden. Allerdings ist diese Zugehörigkeit von verschiedenen Forschern in Zweifel gezogen worden, so von ihrem Entdecker Deslandres selbst, der schon die Möglichkeit aussprach, daß sie einer (N + O)-Verbindung angehören könnten, da sie verschwinden, wenn man den Sauerstoff sorgfältig ausschließt. Ähnliche Ansichten äußern Schniederjost[1]), Lewis[2]) u. a. Die Ergebnisse ihrer Versuche über die Zugehörigkeit der 3. positiven Gruppe sind aber nicht zwingend, da sie an der positiven Säule der Glimmentladung ausgeführt wurden. Aus der Tatsache, daß jene Banden hier bei fehlendem

1) J. Schniederjost, Zeitschr. f. wiss. Phot. 2. p. 265. 1904.
2) P. Lewis, Astrophys. Journ. 20. p. 58 1904.

Sauerstoff verschwinden, kann man nicht ohne weiteres schließen, daß sie nicht dem Stickstoff angehören. Es wäre nämlich sehr wohl denkbar, daß die 3. positive Gruppe nur unter bestimmten Bedingungen an der positiven Säule erscheint, ähnlich wie ich für die Bogenlinien und die |N|-Banden im vorliegenden gezeigt habe, etwa bei ganz langsamen Kathodenstrahlen, wie sie durch die Anwesenheit des Sauerstoffs, dessen Ionisierungsspannung nur 9,5 Volt beträgt, begünstigt werden. Schließt man diesen aus, so ändert sich in der positiven Säule die Kathodenstrahlengeschwinigkeit und damit also die Versuchsbedingungen. Wollte man also an der positiven Säule in Stickstoff mit verschiedenem Sauerstoffgehalt arbeiten, so hätte man in jedem Falle andere Versuchsbedingungen, und was das Entscheidende ist, man hat kein Maß, keine Kontrolle dieser Änderungen. Ein Vergleich der Ergebnisse wäre also von geringem Wert.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Kanalstrahlen. Hier lassen sich die Versuchsbedingungen leicht wiederholen, da nämlich ihre Geschwindigkeit nur vom Kathodenfall abhängig ist. Selbst Beimischungen fremder Gase ändern hieran wenig. Wir haben hier also stets mit großer Annäherung dieselben Bedingungen für das Auftreten der 3. positiven Gruppe, mag man nun in Luft, käuflichem mit Sauerstoff verunreinigtem Stickstoff oder sauerstoffreiem Stickstoff arbeiten.

Schon ein Vergleich von Kanalstrahlenaufnahmen in Luft und käuflichem Stickstoff zeigte einen beträchtlichen Intensitätsunterschied der 3. positiven Gruppe. In der Luft war sie bedeutend stärker entwickelt, als in Bombenstickstoff. Es lag also schon jetzt der Schluß nahe, daß ihr Auftreten an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft sein dürfte. Diese Vermutung konnte ich in der Tat bestätigen. Es zeigte sich, daß auf Spektrogrammen von Kanalstrahlen, sowohl langsamen, wie schnellen, bei Abwesenheit von Sauerstoff die sogenannte 3. positive Bandengruppe nicht auftrat. Damit ist also endgültig entschieden, daß sie nicht dem reinen Stickstoff selber angehört, sondern einer Sauerstoffverbindung desselben. Welcher Art diese ist, zu untersuchen, lag nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Die Darstellung von sauerstoffreiem Stickstoff war folgende. Ein Voratsgefäß (I), dem man mittels einer durch zwei Glas-

hähne begrenzten Röhre kleine Dosen des Gases entnehmen konnte, stand mit einer Entladungsröhre von 50 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser in Verbindung. An diese wiederum war ein Kühlgefäß angeschlossen, das mit Nußkohlestücken beschickt war und in flüssige Luft eintauchte. Vorher war es mittels des Gebläses so weit erhitzt worden, als es die Schmelztemperatur des Glases zuließ, um die adsorbierten Gase, hauptsächlich Wasserdampf und Luft, auszutreiben. An das Kühlgefäß war ein weiteres Vorratsgefäß (II) angeschlossen, das seinerseits mit der Stromröhre in Verbindung stand. Nachdem aus sämtlichen Behältern die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden war, konnte mit dem Reinigen der Stromröhre von Sauerstoff begonnen werden. Dies geschah mittels des Sekundärstromes eines großen Induktoriums bei einer Stromstärke von 3—4 Amp. primär, solange, bis die Spektralfarbe des Wasserstoffs längere Zeit rein blieb. Nachdem dies erreicht worden war, wurden sämtliche Gefäße vom Wasserstoff leergepumpt, das Vorratsgefäß I mit Bombenstickstoff gefüllt und das Kühlgefäß in flüssige Luft gebracht. Aus dem Vorratsgefäß I wurden nun einige Dosen des mit Sauerstoff verunreinigten Stickstoffs in die Entladungsröhre übergeführt und hier während etwa 30 Min. der Glimmentladung des Sekundärstromes des schon erwähnten Induktoriums bei einer Stromstärke von 3 Amp. primär ausgesetzt. Infolgedessen verband sich der Sauerstoff teils mit dem noch von der vorhergehenden Füllung vorhandenen Wasserstoff zu Wasser, teils mit dem Stickstoff selber zu NO. Beide Verunreinigungen wurden in dem Kühlgefäß kondensiert. Durch ein angeblasenes Palladiumröhrchen konnten, um die erste Reaktion hauptsächlich stattfinden zu lassen, kleine Mengen Wasserstoff aus einem Bunsenbrenner in die Entladungsröhre eingeführt werden. Der von Sauerstoff befreite Stickstoff wurde dann in das Vorratsgefäß II übergeführt. War dann noch die Stromröhre mittels reinen Stickstoffs von Wasserstoff, der noch von der vorhergehenden Füllung in den Elektroden eingeschlossen war, gereinigt worden, so konnten die eigentlichen Aufnahmen beginnen. Es trat dann in starkem Maße die Selbstevakuation der Röhre auf, ein Zeichen für die Reinheit des Stickstoffs. Auf diese konnte man übrigens noch aus anderen Anzeichen schließen. Unter

sonst gleichen Versuchsbedingungen (Kathodenfall), Stromstärke war bei Betrieb der Röhre mit Luft die positive Säule nicht entwickelt, ganz schwach dagegen in dem sauerstoffarmen Bombenstickstoff, am stärksten in dem gereinigten Stickstoff.

Die Aufnahmen wurden mehrfach sowohl an schnellen, als auch an langsamen Kanalstrahlen mit demselben Ergebnis wiederholt.

9. *Übersicht über die Spektren des Stickstoffs.*

Ort der Emission	Bogenlinien	Funkenlinien	N_2^+-Banden rotgelb	N_2^+-Banden blauviolett	N_2^{++}-Banden	N-Banden
Kanalstrahlen langsame	stark	schwach	schwach		mstk.	—
Kanalstrahlen schnelle	schwach	stark	„		stark	—
1. Kathodenschicht	stark	mstk.	„		„	—
Kathodendunkelraum	schwach	schwach	„		„	—
Negatives Glimmlicht	sehr schw.	stark	mittelstark		„	—
Positive Säule						
a) in der Stromröhre						
ungeschichtet Farbe blaurot	—	—	mstk.	stark	schwach	—
ungeschichtet „ rotgelb	—	—	stark	mstk.	sehr schw.	—
1. positive Schicht rotgelber Saum	—	—	„	„	„	—
1. positive Schicht rosafarb. Inneres	—	—	mstk.	stark	schwach	—
b) in der Kapillare						
Stromdichte gering (Farbe rotgelb)	—	—	stark		mstk.	—
Stromdichte mäßig (Farbe bläulich)	mstk.	schwach	mittelstark		schwach	mstk.
Stromdichte groß (Farbe weißlich)	schwach	stark	—		—	—

10. *Ergebnisse.* — a) Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen die Spektren des Stickstoffs auftreten.

b) Das bis jetzt noch wenig bekannte Bogenspektrum des Stickstoffs im sichtbaren Teil des Spektrums wird ausgemessen. Für etwa 38 neue Linien werden die Wellenlängen angegeben.

c) Die Verschiedenheit der Intensitätsverteilung in dem Spektrum des N_2^+-Molekülions bei verschiedenen Bedingungen wird in objektiver Weise gezeigt.

d) Das Auftreten der N_2^+-Banden in den Kanalstrahlen wird mit Sicherheit festgestellt.

e) Es wird gezeigt, daß die N-Banden (sog. Cyanbanden) auch im Geißlerrohr bei niedrigem Druck auftreten.

f) Die 3. positive Bandengruppe des Stickstoffs gehört, entgegen der bisherigen Ansicht, nicht dem elementaren Stickstoff an, sondern einer seiner Sauerstoffverbindungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Greifswald fertiggestellt. Ich möchte sie nicht beenden, ohne Herrn Prof. Stark, unter dessen Leitung ich sie ausführte, auch an dieser Stelle meinen Dank für die Ratschläge auszusprechen, mit denen er meine Arbeit gefördert hat.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität,
April 1918.

(Eingegangen 4. Mai 1918.)

4. *Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Schicht;* von O. Hardtke.

Um das Spektrum eines einwertigen ein- oder mehratomigen positiven Molekülions eines Gases, z. B. des N_2^+-Molekülions zu ermitteln, muß man nach Stark[1]) zu erreichen suchen, daß die mehratomigen Gasmoleküle zwar einfach ionisiert werden, dabei aber noch nicht eine merkliche chemische Dissoziation erleiden. Diese Forderungen sind nach Stark mit großer Annäherung in der positiven Schicht bei kleiner Stromdichte erfüllt. In ihr nimmt nämlich die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen von einem kleinen Wert in ihrem Anfang bis zu ihrem Ende zu, bei gleichzeitiger Absorption infolge teilweiser oder völliger Ionisierung der gestoßenen Moleküle, und zwar wird sie auf dieser Strecke größer als die Ionisierungsspannung von mindestens einer Molekülart, die im Gas vertreten ist. Bei kleiner Stromdichte, also kleiner spezifischer elektrischer Leistung, bleibt die Temperatur der nicht an der Strömung beteiligten Moleküle zudem so klein, daß mehratomige Moleküle nicht in merklichem Betrage dissoziiert werden.

Positive Ionen, seien es Atomionen oder mehratomige Molekülionen, sind nun nach J. Stark[2]) die Träger von charakteristischen Spektren. So gehört z. B. das Serienspektrum des Wasserstoffs dem H^+-Ion, sein Banden- oder Viellinienspektrum dem H_2^+-Molekülion, das rote Argonspektrum dem Ar^+-Atomion an, während die positiven Stickstoffbanden dem N_2^+-Molekülion, die Quecksilberbogenlinien dem Hg^+-Atomion zuzurechnen sind. Verbindet man diese Tatsachen mit den Ionisierungsvorgängen in der positiven Schicht, so muß dort

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 221. 1917.

2) J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. Elek. 14. p. 139. 1917.

die Emission des Ions eines Gasmoleküls an der Stelle auftreten, wo die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen eben zur Ionisierung des Gasmoleküls auszureichen beginnt. In einem Gemisch von Gasen mit verschiedener Ionisierungsspannung beginnt darum die Emission der Spektren der zugehörigen Ionen in der positiven Schicht an verschiedenen Stellen in der Reihenfolge der zugehörigen Ionisierungsspannungen aufzutreten.

Beispielsweise beträgt die Ionisierungsspannung von Quecksilberdampf nach J. Stark[1]) 5,3 Volt, nach Newman[2]) 5 Volt, die von Wasserstoff nach Franck und Hertz[3]) 11 Volt, nach F. Mayer[4]) 11,5 Volt. In einem Gemisch von Quecksilberdampf und Wasserstoff wird daher in der positiven Schicht, in der Richtung Kathode-Anode, die Lichtemission der Bogenlinien des Quecksilbers eher beginnen, als die der Linien des H_2^+-Ions, des Viellinienspektrums des Wasserstoffs. Daß dem in der Tat so ist, konnte J. Stark bereits nachweisen.[5])

Bei der Bedeutung, welche die Frage nach den Trägern der Spektren besitzt, erschien es wünschenswert, die obigen Überlegungen und Folgerungen noch an einem weiteren Beispiel zu bestätigen. Dies ist mir in einem besonders lehrreichen Falle gelungen, nämlich gelegentlich spektraler Beobachtungen an der positiven Schicht in Stickstoff, dem etwas Quecksilberdampf und Argon beigemischt war. Die Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes beträgt 5—5,3 Volt, die des Stickstoffs nach Mayer 11,8 Volt, nach Franck u. Hertz 7,5 Volt, und die des Argons nach den beiden letzten Forschern 12 Volt. Es ist demnach auf Grund der obigen Überlegung zu erwarten, daß an der positiven Schicht in dem Gemisch der drei angegebenen Gase in der Richtung Kathode-Anode zuerst die Quecksilberbogenlinien sichtbar werden, daß dann in einem näher zur Anode gelegenen Querschnitt der positiven Schicht die Banden des N_2^+-Molekülions, also die

1) J. Stark, Bericht über die Ionisierung der chemischen Elemente durch Elektronenstoß. Jahrb. d. Rad. u. Elek. 13. p. 424. 1916.
2) F. H. Newman, Phil. Mag. 28. p. 753. 1914.
3) J. Franck u. G. Hertz, Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. 15. p. 34. 1913.
4) F. Mayer, Ann. d. Phys. 45. p. 1. 1914.
5) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 229. 1917.

positiven Stickstoffbanden aufzutreten beginnen, und noch später die Bogenlinien des Argons. Die Richtigkeit dieser Überlegung habe ich in der Tat bestätigen können.

Zur Untersuchung des Gasgemisches wurde eine Röhre verwendet, wie sie J. Stark zur Beobachtung der positiven Schicht in Wasserstoff benutzte. (Fig. 2 der vorhergehenden Arbeit.) Die rechtwinklige Anordnung von Kathode und Anode hat den Zweck, das starke Zurückweichen der positiven Säule vor dem negativen Glimmlicht bei sinkendem Druck, das bei einer koaxialen Anordnung der Elektroden eintritt und zu seiner Vermeidung große Abstände derselben erfordert, zu verhindern. Als Stromquelle diente eine Hochspannungsdynamomaschine von 3500 Volt. Der Abstand des äußersten Saumes der ersten positiven Schicht von der Anode betrug etwa 5 cm. Von ihr wurde mittels eines Zeiß-Tessars $f : 3{,}5$, $f = 50$ mm, unter Verkleinerung auf die Hälfte, ein Stück von etwa 25 mm Länge, einschließlich eines Teiles des äußeren Dunkelraumes von 5 mm Höhe, auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Dieser, ein sehr lichtstarker Glasspektrograph, ist schon an anderer Stelle beschrieben worden.[1]) Während der Aufnahme verringerte sich der Druck infolge der Selbstevakuation[2]) der Röhre andauernd. Durch Hinzufügen kleiner Dosen aus dem Vorratsgefäß wurde er jedoch, und mit ihm die Lage der positiven Schicht, sorgfältig konstant gehalten.

Dem Stickstoff wurde etwas Quecksilberdampf dadurch beigemischt, daß die zur Evakuation dienende rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede ohne Zwischenschaltung eines Kühlgefäßes an die Stromröhre angeschlossen war. Aus früheren Aufnahmen ergab sich ferner, daß der käufliche Bombenstickstoff, den ich verwendete, infolge seiner Herstellung aus atmosphärischer Luft, noch etwas Argon beigemischt enthielt, das sich im Laufe der 2 Stunden dauernden Belichtung in der Röhre wohl etwas anreicherte. Die Stromstärke betrug 5 bis 10 Milliampère.

Auf den erhaltenen Spektrogrammen traten nun in der Tat, wie schon der Augenschein zeigte, an Stellen, die dem

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 16. p. 493. 1905.
2) E. Riecke, Ann. d. Phys. 15. p. 1003. 1904.

äußereren Dunkelraum und dem Rande der ersten positiven Schicht entsprachen, die Quecksilberbogenlinien λ 4359—4078 —4047 auf. Es folgten die positiven Stickstoffbanden, und erst in merklichem Abstande hinter ihnen wurden die intensivsten Linien des roten Argonspektrums sichtbar, so λ 4511 —4345—4335—4300—4260—4191—4159. Um diese Reihenfolge in dem Auftreten der drei Spektren auch objektiv wieder-

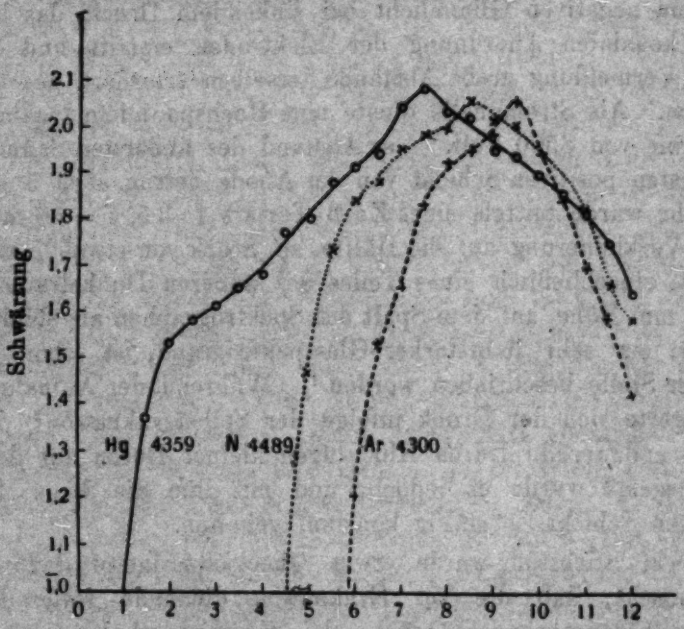


Fig. 1.

geben zu können, maß ich für drei ungefähr gleich starke Linien, Hg 4359—Ar 4300 und N_2^+-Bande 4489 die Verteilung der Schwärzung entlang der positiven Schicht. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Wie hier deutlich zu sehen ist, setzt nicht nur das Auftreten der Linien der drei Gase in der Reihenfolge ihrer Ionisierungsspannungen ein, sondern auch die Höchstwerte ihrer Schwärzungen ordnen sich in dieser Reihenfolge an.

Weiter kann man aus Fig. 1 noch entnehmen, daß die Ionisierungsspannung des zweiatomigen Stickstoffmoleküls zwischen derjenigen des Quecksilber- und des Argonatoms (5 bezw. 12 Volt) liegen muß.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Greifswald unter Leitung von Herrn Prof. J. Stark ausgeführt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität,
April 1918.

(Eingegangen 4. Mai 1918.)

5. *Prüfung der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität durch Messungen an Peltierwärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die letzteren nach einer neuen Methode;*

von G. Borelius.

§ 1. Gegenwärtiger Stand der Frage nach der Erfüllung der Thomsonschen Gleichungen.

Die Thomsonsche Theorie der Thermoelektrizität ist, wie bekannt, in den folgenden Gleichungen zwischen Thermokraft e_{12} (pro Grad), Peltierwärme Π_{12} und die Thomsonwärmen σ_1 und σ_2 zweier Metalle enthalten:

$$(1) \qquad e_{12} = \frac{d\Pi_{12}}{dt} - \sigma_1 + \sigma_2,$$

die aus dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik folgt, und

$$(2) \qquad e_{12} = \frac{\Pi_{12}}{T},$$

$$(2') \qquad \sigma_1 - \sigma_2 = T\frac{d}{dt}\left(\frac{\Pi_{12}}{T}\right),$$

$$(2'') \qquad \sigma_1 - \sigma_2 = T\frac{de_{12}}{dt}.$$

Die drei letzten Gleichungen verbinden die thermoelektrischen Größen zwei und zwei und sind so aufgeschrieben, daß jedes Glied die Dimension Volt/Grad bekommt. Die Gleichung (2) wurde von Thomson[1]) unter Voraussetzung, daß die thermoelektrischen Effekte von der Wärmeleitung und die Joulesche Wärmewirkung unabhängig waren, aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet. (2') und (2'') folgen aus (1) und (2).

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichungen bekam erhöhtes Interesse, nachdem Boltzmann[2]) gezeigt hatte,

1) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinb. Dec. 1851. Papers I. p. 316.

2) L. Boltzmann, Wiener Ber. 96. p. 1258. 1887.

daß sie gar nicht ohne weiteres aus dem zweiten Hauptsatze folgen, sondern daß nur eine angenäherte Erfüllung derselben gemäß der Ungleichung

$$\varepsilon - \frac{\Pi}{T} < 2\sqrt{\frac{\lambda_1}{\varkappa_1 T}} - 2\sqrt{\frac{\lambda_2}{\varkappa_2 T}} \quad \left(\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{Elektrische Leitfähigkeit}}\right)$$

von vornherein zu erwarten ist.

Für die Prüfung der Theorie von Thomson kommt besonders die Gleichung (2) in Betracht, da sie die leichtest gemessenen Größen enthält. Schon früh wurde bei einer gegebenen Temperatur eine weitgehende Proportionalität zwischen Peltierwärme und Thermokraft bei verschiedenen Thermopaaren beobachtet. Auch zeigte es sich an einigen Beispielen, wie ε und Π bei derselben Temperatur verschwanden.

Absolute Messungen sind dann nach verschiedenen Methoden ausgeführt von Jahn[1]), Battelli[2]), Cermak[3]), Beck[4]), Caswell[5]), Oosterhuis[6]), Gottstein[7]) u. a.

Beck findet bei Zimmertemperatur für die sechs Thermopaare Fe-Konstantan, Cu-Konstantan, Cu-Ni, Fe-Ni, Cd-Ni und Zn-Ni eine mittlere Differenz zwischen ε und Π/T von nur 0,5 $\mu\mu$ Volt/Grad oder etwa 2 Proz. Oosterhuis findet für Fe-Hg bei fünf Temperaturen zwischen 18° und 182° Übereinstimmung innerhalb etwa 0,1 $\mu\mu$ Volt/Grad oder weniger als 1 Proz.

Abweichungen, die größer sind als die angegebenen Versuchsfehler, findet nur Cermak. Gemäß seiner Messungen würden bei den Thermopaaren Pb-Konstantan und Cd-Konstantan bei gewöhnlicher Temperatur die Übereinstimmung von ε und Π/T ziemlich gut sein; dagegen würden mit steigender Temperatur die Abweichungen immer größer werden und um 400° sogar 30 bzw. 50 Proz. erreichen.

Die Prüfung der übrigen Gleichungen (2′) und (2″) haben für die Theorie weniger befriedigende Resultate ergeben. Die

1) H. Jahn, Wied. Ann. **34**. p. 755. 1888.
2) A. Battelli, Rend. Acc. Linc. (4a) **5**. p. 631. 1889.
3) P. Cermak, Jahrb. d. Radioakt. **8**. p. 241. 1911.
4) E. Beck, Vierteljahrschr. d. Naturf. Ges. Zürich **55**. p. 103 u. 470. 1910.
5) A. E. Caswell, Phys. Rev. **33**. p. 379. 1911.
6) E. Oosterhuis, Arch. Néerl. (IIIa) **2**. p. 7. 1912.
7) G. Gottstein, Diss. Freiburg 1913.

experimentellen Schwierigkeiten sind hier erheblich größer. Auch dürfte zu dem ungünstigen Resultate in hohem Grade der Umstand mitgewirkt haben, daß die Prüfung der Thomsonschen Theorie mit den hypothetischen Formeln von Avenarius und Tait eng verknüpft worden sind, während die letzteren jedoch höchstens als in speziellen Fällen gültige Näherungen gelten können.

Die gute Erfüllung der Thomsonschen Theorie, die in einigen Fällen gefunden war, einerseits und die noch in späteren Arbeiten angegebenen großen Abweichungen andererseits machen die Stellung der Theorie zurzeit recht unsicher. Ich habe unter Benutzung neuer Meßmethoden versucht, die Frage ihrer Entscheidung näher zu führen, ob die Thomsonsche Gleichung absolut oder nur angenähert erfüllt ist.

§ 2. Prüfung der Proportionalität zwischen Peltierwärme und Thermokraft.

Zur Prüfung der von der Gleichung (2) geforderten Proportionalität zwischen Peltierwärme und Thermokraft ist die in Fig. 1 skizzierte Anordnung benutzt. Sie ist eine neue Ausführung eines Apparates, dessen Verwendung für kombinierte Messungen an Peltierwärme und Wärmeleitfähigkeit schon früher[1]) beschrieben ist. Die neue Ausführung hat sich bei verschiedenen Messungen an Peltierwärme, Thermokraft, Wärme- und Elektrizitätsleitung bei Legierungen sehr gut bewährt.

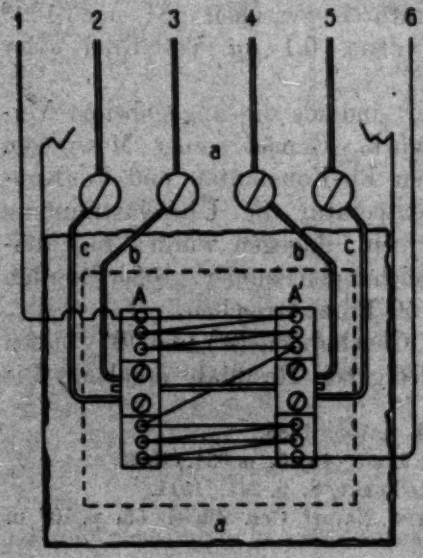


Fig. 1.

Auf einem kräftigen kupfernen Rahmen *aa* ist ein Glimmerblatt befestigt, das zwei kupferne Kalorimeter *A* und *A'* trägt. In den Mitten der Kalorimeter sind die Enden des Meßdrahtes fest-

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 52. p. 398. 1917.

geklemmt. Zu jedem Kalorimeter führen weiter ein 0,4 mm-Kupferdraht (*bb*) und ein 1,0 mm-Konstantandraht (*cc*). Die anderen Enden dieser Drähte gehen zu vier, von dem Kupferrahmen nur dünn isolierten, somit gut wärmeleitend verbundenen Schrauben, von wo Kupferdrähte weiter nach außen zu Kontaktschrauben bei 2—5 führen. An dünn isolierten Schrauben an den Kalorimetern sitzen weiter sechs nacheinander gekoppelten Thermopaaren Kupfer-Konstantan. Der Rahmen sitzt unten am Deckel eines in der Figur nicht ersichtlichen Messinggefäßes, das bei den hier beschriebenen Messungen in ein Eisbad eingetaucht war.

Zur Messung der *Peltierwärme* wurden konstante Ströme erst über die kupfernen, dann über die Konstantanzuleitungen durch den Meßdraht gesandt. Jedesmal wurde nach etwa 15 Minuten ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem die Temperaturdifferenz der Kalorimeter an einem zu 1 und 6 angeschlossenen Drehspulgalvanometer beobachtet wird. Um störende irreversible Wärmewirkungen zu eliminieren, muß der Strom jedesmal kommutiert werden. Sind die auf Einheit der Stromstärke reduzierten Endausschläge, wenn der Strom über die Kupferdrähte geht, Θ_1, und, wenn er über Konstantandrähte geht, Θ_2, so ergibt sich die Peltierwärme. Π_1 des untersuchten Drahtes gegen Cu im Verhältnis zur Peltierwärme Π von Konstantan gegen Cu einfach zu

$$\frac{\Pi_1}{\Pi} = \frac{\Theta_1}{\Theta_1 - \Theta_2}.$$

Der so erhaltene Wert von Π_1 ist im allgemeinen von der benutzten Stromstärke völlig unabhängig. Wenn jedoch der Meßdraht einen allzu großen Widerstand hat, wird er in seiner Mitte erwärmt, und es entwickelt sich in den Drahthälften Thomsonwärmen entgegengesetzter Zeichen, die sich zu den Peltierwirkungen addieren. Die so entstandene scheinbare Veränderlichkeit der Peltierwärme mit der Stromstärke geht den Quadraten der Stromstärke gut proportional, und man kann somit aus Messungen mit verschiedenen Strömen leicht durch Extrapolieren auf Null den richtigen Wert finden. Diese Einwirkung gab die Anregung zu der später entwickelten Methode zur Messung des Thomsoneffektes.

Bei der Messung der *Thermokraft* wird der Galvanometer zuerst z. B. zu 2—5 verbunden und mittels eines schwachen

Stromes durch die Thermopaare durch die Peltierwärme eine endlich konstante, dem Strom proportionale Temperaturdifferenz der Kalorimeter hervorgebracht. Um den Galvanometerausschlag von störenden Thermokräften im Kreise frei zu bekommen, wird der Strom zwei oder mehrere Male kommutiert und der Galvanometerausschlag nach genügender Zeit beobachtet. Der mittlere, auf Einheit der Stromstärke reduzierte Ausschlag sei φ_1. Dann wird der Galvanometer an 3—4 befestigt und dasselbe Verfahren wiederholt. Der Ausschlag sei φ_2. Man berechnet leicht für die Thermokraft e_1 gegen Cu im Verhältnis zur Thermokraft e zwischen Konstantan und Cu

$$\frac{e_1}{e} = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2(1+\alpha)},$$

wo das Korrektionsglied α davon herrührt, daß die Konstantanzuleitungen etwas größeren Widerstand haben als die kupfernen. α betrug jedoch höchstens 0,005.

Die Resultate von sieben Messungen werden in der Tab. 1 mitgeteilt. Peltierwärme und Thermokraft werden auf Cu bezogen. Sie sind beide für Konstantan gutdünklich gleich -10000 Einheiten gesetzt. S ist die bei der Messung der Peltierwärme benutzte Stromstärke. $S = 0$ für Nickelin und Neusilber gibt an, daß hier aus Messungen bei verschiedenen Stromstärken auf Null extrapoliert ist.

Tabelle 1.

Material	Querschnitt qmm	S Amp.	Π	e	Diff.
Fe (rein, Kahlbaum) . .	0,9	0,5	+2371	+2369	+ 2
		1,0	2366		− 3
Cu (technisch)	0,13		0	0	
60 Pd–Pt 40 (Heraeus) .	0,8	0,5	− 150	− 152	− 2
70 Pd–Pt 30 (Heraeus) .	0,8	0,5	248	236	+12
70 Sn–Ag 30	1,1	0,5	537	542	− 5
Pt (Merck)	0,27	0,5	853	855	− 2
Nickelin	0,20	0	4417	4413	+ 4
Neusilber	0,43	0	5895	5888	+ 7
Konstantan	0,8		10000	10000	
			Quadratisches Mittel		± 6

Die Abweichungen von der Proportionalität sind bei den neun Metallen klein und zeigen nach Zeichen und Größe

durchaus die charakteristische Verteilung zufälliger Beobachtungsfehler.

§ 8. Eine absolute Prüfung der Gleichung $\varepsilon = \frac{\Pi}{T}$.

Die Untersuchungen des vorigen Paragraphen geben einen guten Beweis für die Proportionalität von Peltierwärme und Thermokraft. Eine solche vergleichende Messung kann mit bedeutend größerer Genauigkeit durchgeführt werden als eine absolute Prüfung von (2). Aus der Proportionalität folgt nun, daß, wenn die Gleichung in einem einzigen Falle erfüllt ist, sie auch in allen den übrigen erfüllt sein muß. In der Tat zeigen die schon vorhandenen Messungen auf diesem Gebiete, daß der nach meinen Messungen gut konstante Proportionalitätsfaktor zwischen Π und ε kein anderer als die absolute Temperatur sein kann. Ich kann jedoch auch aus eigenen Messungen einen direkten Beleg hierfür angeben.

Die Peltierwärme des als Vergleichselement benutzten Thermopaares 0,4 mm . Cu-Draht - 1,0 mm . Konstantandraht wurde bei einer früheren Gelegenheit von A. E. Lindh und mir[1]) in der Hauptsache nach der Methode von Battelli bei 20° zu

$$\Pi = 3{,}00\ \mu\ \text{Cal/Coul.} = 12{,}55\ \mu\ \text{Volt}$$

bestimmt.

Jetzt habe ich dasselbe Thermopaar zwischen 0° und 100° kalibriert und für die Thermokraft als Funktion der Celsiustemperatur die Formel gefunden

$$(3) \qquad \varepsilon = 4{,}025 + 0{,}00969\, t - 0{,}0000148\, t^2\ \mu\mu\ \text{Volt/Grad},$$

woraus bei 20° $\varepsilon = 4{,}219$ und nach (2) $\Pi = 12{,}36$.

Die beiden Werte von Π unterscheiden sich nur um etwa 1,5 Proz., die bei solchen Messungen gewöhnliche Grenze der Genauigkeit.

Nach dem Angeführten dürfte die Thomsonsche Gleichung (2) (und damit wohl die ganze Theorie) als praktisch absolut erfüllt angesehen werden können. Die großen Abweichungen, die von Cermak gefunden waren, scheinen mir notwendig auf Unzuverlässigkeit seiner Versuchsmethode zurückzuführen zu sein.

---

1) G. Borelius u. A. E. Lindh, Ann. d. Phys. 56. p. 97. 1917.

§ 4. **Prinzip einer Methode zur Messung des Thomsoneffektes.**

Die Methode bezieht sich auf den thermischen Endzustand an einem stromdurchflossenen Drahte unter Zusammenwirkung der Jouleschen und Thomsonschen Wärmewirkungen. Wir betrachten den Fall, daß die Enden des Drahtes bei approximativ derselben konstanten Temperatur gehalten werden.

Nach Erreichen des stationären Zustandes ist, wenn die äußere Wärmeleitung versäumt werden kann, die Summe der durch innere Wärmeleitung, Thomson- und Jouleeffekte jedem Drahtelement zugeführten Wärmemengen gleich Null, d. h.

$$w\frac{d^2t}{dx^2} - \sigma S\frac{dt}{dx} + m S^2 = 0, \tag{4}$$

wo t die Temperatur, x eine Koordinate in der Längsrichtung des Drahtes, die wir von dem höchsttemperierten Punkte nahe der Mitte des Drahtes aus rechnen wollen, σ der Thomsonkoeffizient, S die Stromstärke, m und w der elektrische Widerstand und die thermische Leitfähigkeit der Längeneinheit des Drahtes sind.

Da der Thomsoneffekt nur einen sehr kleinen Einfluß auf die Temperaturverteilung am Drahte haben kann, können wir in den von der Thomsonwärme herrührenden Gliedern die Werte für dt/dx oder t einsetzen, die sich ohne Berücksichtigung des Thomsoneffektes ergeben oder

$$\frac{dt}{dx} = -\frac{m S^2 x}{w} \quad \text{und} \quad t = -\frac{m S^2 x^2}{2w}, \tag{5}$$

da für $x = 0$ auch $\frac{dt}{dx} = 0$ und $t = 0$ sein soll.

Eine erste Integration gibt dann

$$w\frac{dt}{dx} = -\frac{\sigma m S^2 x^2}{2w} - m S^2 x, \tag{6}$$

eine zweite

$$t = -\frac{\sigma m S^2 x^3}{6w^2} - \frac{m S^2 x^2}{2w}. \tag{7}$$

Durch die Thomsonwärme wird das Temperaturmaximum von der Mitte des $2l$ cm langen Drahtes um den Betrag δ nach der Seite der positiven Thomsonwirkung verschoben.

Bezeichnen wir dieses Drahtende mit 1, das entgegengesetzte mit 2, so ist somit nach (7)

$$(8)\qquad \begin{cases} t_1 = -\dfrac{\sigma m S^2 (l-\delta)^2}{6w^2} - \dfrac{m S^2 (l-\delta)^2}{2w} \\ \text{und} \\ t_2 = +\dfrac{\sigma m S^2 (l+\delta)^2}{6w^2} - \dfrac{m S^2 (l+\delta)^2}{2w}. \end{cases}$$

Sind die Drahtenden an zwei Kalorimetern befestigt, die ihrerseits mit einer gleichtemperierten Umhüllung gut wärmeleitend verbunden sind, bekommen diese Kalorimeter mit der Umhüllung die verhältnismäßig kleinen Temperaturdifferenzen $-T_1$ und $-T_2$. Ist die Wärmeableitung von jedem Kalorimeter pro Grad Temperaturdifferenz mit der Umgebung W, so bekommen wir mit Hilfe von (6)

$$(9)\qquad \begin{cases} T_1 = \dfrac{w}{W}\left(\dfrac{dt}{dx}\right)_1 = -\dfrac{\sigma m S^2 (l-\delta)^2}{2w} - m S^2 (l-\delta), \\ T_2 = \dfrac{w}{W}\left(\dfrac{dt}{dx}\right)_2 = +\dfrac{\sigma m S^2 (l+\delta)^2}{2w} - m S^2 (l+\delta). \end{cases}$$

Aus der Gleichung

$$t_1 + T_1 = t_2 + T_2$$

folgt dann nach Vernachlässigung von δ bei der Seite von l

$$(10)\qquad \delta = \frac{\sigma S l^2}{6w}\left(1 + \frac{w}{lW}\right)$$

und aus (8) und (10) mit derselben Annäherung

$$(11)\qquad t_2 - t_1 = \frac{4}{3}\frac{\sigma S}{W + \dfrac{w}{l}} \cdot \frac{m S^2 l^2}{2w}.$$

Für die Temperaturdifferenz Θ der Drahtmitte gegen die Umhüllung bekommen wir, da wir von der Wirkung der Thomsonwärme, die hier nur einen ganz kleinen prozentischen Fehler geben kann, absehen, nach (5) und (9)

$$(12)\qquad \Theta = t_1 + T_1 = t_2 + T_2 = \frac{m S^2 l^2}{2w}\left(1 + 2\frac{w}{lW}\right).$$

Die Kombination von (11) und (12) gibt zuletzt

$$(13)\qquad \sigma = \frac{3}{4}\frac{(t_2 - t_1)\left(W + \dfrac{w}{l}\right)\left(1 + 2\dfrac{w}{Wl}\right)}{\Theta S},$$

ein Ausdruck, der experimentell bestimmbare Größen enthält.

§ 5. Die experimentelle Anordnung zur Messung des Thomsoneffektes.

Die Hauptzüge des Apparates, mit dem ich den Thomsoneffekt nach der angegebenen Methode gemessen habe, mag mit Hilfe der Fig. 2 beschrieben werden.

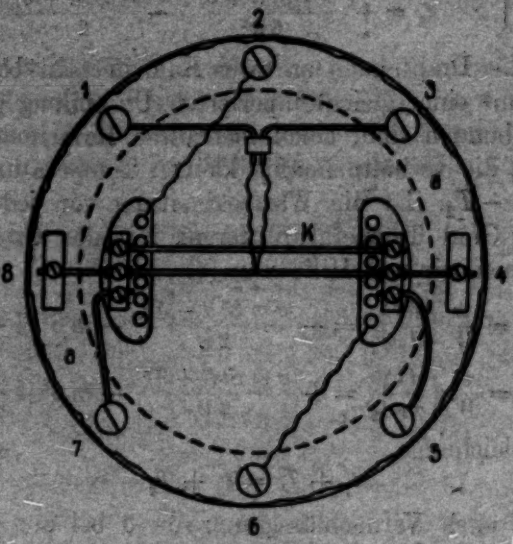


Fig. 2.

Die inneren Anordnungen sind in einem dickwandigen Messinggefäß (in der Figur nicht ersichtlich) enthalten. Am Deckel des Gefäßes sitzt der kupferne Zylinderring aa. Durch den Ring gehen dünn isoliert acht kupferne Zäpfen, die die Schrauben 1—8 mit acht am Deckel befindlichen Kontaktschrauben verbinden und die durch Leitung im Ringe alle eine gleiche Temperatur bekommen. Die Kalorimeter sind an einem am Zylinderring befestigten Glimmerblatte montiert. Sie sind aus Kupfer. Die Temperaturdifferenzen zwischen ihnen $(t_2 - t_1)$ werden durch sechs nacheinander gekoppelten, an kleinen isolierten Schrauben befestigten Thermopaaren Kupfer-Konstantan gemessen. Aus der Figur ersieht man nur deren nach 2 und 6 gehende Enden.

Der untersuchte Draht wird den Kalorimetern dünn isoliert angedrückt und seine Enden sind mit 4 und 8 in Kontakt. Die Temperatur der Drahtmitte wird durch das Thermo-

paar 1—3 aus feinsten Neusilber und Manganindrähten gemessen. Diese dünnen Drähte waren an zwei dickere Kupferdrähte angelötet, so daß das ganze Thermopaar leicht aus dem Apparate herausgenommen und kalibriert werden konnte.

Zur Messung der mit jedem neuen Meßdrahte variierenden Wärmeableitung $\left(W + \frac{w}{l}\right)$ von den Kalorimetern dient die in dem Kupfer-Konstantan-Kupferkreis 5—*K*—7 durch einen Strom entwickelten und nach den früheren Messungen mir bekannte Peltierwärme. Dadurch, daß die eine Kupferleitung bei (5) etwas länger als die andere (bei 7) gemacht wird, kann eine bei der Verfertigung des Apparates unvermeidliche Assymmetrie der Wärmeableitung von den beiden Kalorimetern größtenteils kompensiert werden.

Die nötigen Nebenapparate sind ein Stromkreis mit einem guten Amperemeter und ein Stromwender, der zu 4—8 oder 5—7 angesetzt wird, und ein Galvanometerkreis mit thermokraftfreiem Stromwender bei 2—6 oder 1—3 angeschlossen.

Die zur Berechnung von σ nach (18) nötigen Größen werden folgendermaßen ermittelt:

1. Ein Strom S_1 über 4—8 ruft an dem an 2—6 angeschlossenen Galvanometer einen von der Thomsonwirkung herrührenden, mit S_1^2 proportionalen Ausschlag Δ_1 hervor. Dann bekommen wir die für 1 Amp. geltende Temperaturdifferenz der Kalorimeter

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta_1}{S_1^2}, \tag{14}$$

wo α die Empfindlichkeit des Galvanometers ist. Δ muß durch Kommutieren des Stromes von störenden Joulewirkungen und bei dem vorliegenden Apparate noch durch Messungen bei mindestens zwei Stromstärken von einer kleinen, der Stromstärke proportionalen Störung der an den Schrauben 4 und 8 entwickelten Peltierwärme gesondert werden.

2. Auf dem immerfort an 2—6 angeschlossenen Galvanometer gibt ein ziemlich schwacher Strom S_2 über 5—7 wegen der entwickelten Peltierwärme Π den Ausschlag Δ_2, woraus die Wärmeableitung

$$W + \frac{w}{l} = \frac{\alpha \Pi S_2}{\Delta_2} \tag{15}$$

erhalten wird.

Π, die Peltierwärme Cu-Konstantan, berechnet sich gemäß (2) aus der empirischen Formel (3) für die Thermokraft e. α verschwindet aus dem Ausdrucke (13) und braucht daher nicht bestimmt zu werden.

3. Die von der Stromstärke eins an der Drahtmitte hervorgebrachte Temperaturerhöhung Θ bekommen wir aus der Kenntnis der Stromstärke S_3 über 4—8, den Ausschlag Δ_3 und die Empfindlichkeit β des zu 1—3 angeschlossenen Galvanometers. Es ist

$$\Theta = \frac{\Delta_3}{\beta S_3^2}. \tag{16}$$

4. Die immer kleine Größe w/lW kann mit hinreichender Genauigkeit aus der Gleichung (15) berechnet werden, nachdem der Apparat mit einem Drahte bekannter Wärmeleitung kalibriert worden ist.

5. Die 8,7 mm langen Zuleitungsstücken des Meßdrahtes geben eine ebensolche Thomsonwirkung wie das 47,6 mm lange Drahtstück zwischen den Kalorimetern, jedoch von entgegengesetzten Zeichen. Daraus erhellt, daß der Ausdruck (13) mit dem Faktor

$$\frac{47{,}6^2 + 8{,}7^2}{47{,}6^2} = 1{,}033$$

zu multiplizieren ist.

§ 6. Resultate einiger Messungen der Thomsonwärme.

Die bis jetzt vorliegenden Messungen sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden. Wir nehmen als Beispiel eine Messung an einem 1 mm starken Konstantandrahte. Hier war der Galvanometerausschlag für die größte benutzte Stromstärke von 2 Amp. etwa 25 Skalenmillimeter bei einer Temperaturerhöhung der Drahtmitte von 20°. Der Galvanometer gab einen Ausschlag von nahe 40 Skalenmillimetern für jedes als Peltierwärme zugeführte Mikrowatt. Die Korrektionsgröße w/lW betrug 0,012. Die Zeit, in welcher die schließliche Temperatur der Kalorimeter praktisch erreicht war, war hier wie bei den übrigen Messungen etwa 15 Minuten.

Die Resultate der Messungen an sechs Drähten mit stark variierenden Thomsoneffekten sind in der Tab. 2 enthalten. Unter diesen sind auch die bei den früheren Messungen als Vergleichsdrähte benutzten Konstantan- und Kupferdrähte.

Der Konstantandraht wurde zu drei verschiedenen Gelegenheiten bei recht variierten Zuständen des Apparates gemessen. Zur Prüfung der Gleichung (2″) sind die Differenzen der Thomsonkoeffizienten der übrigen Drähte gegen den des Kupfers, der als der kleinste mit der größten absoluten Genauigkeit bestimmt ist, berechnet. Diese Differenzen, mit der absoluten Temperatur dividiert, sind dann mit den Temperaturderivaten der Thermokraft (de/dt) zu vergleichen. de/dt wird für Kupfer-Konstantan aus (3) berechnet. Für die übrigen Thermopaare ist ihre Bestimmung etwas weniger scharf, indem die Thermokraft gegen Cu bei zwei oder mehreren Temperaturen (meist 18° und 37°) nach der früher beschriebenen Methode im Verhältnis zur Thermokraft Cu-Konstantan gemessen wurde, woraus de/dt immer für 25° berechnet ist.

Tabelle 2.

Material	Durchmesser mm	Mittlere Temperatur	σ	$\frac{\sigma - \sigma_{Cu}}{T}$	$\left(\frac{de}{dt}\right)_{Cu}$
			10^{-6} Volt / Grad	10^{-6} Volt / Grad	
Konstantan	1,0	25°	−25,6	−90,4	−89,8
		17°	−25,5	91,8	92,0
		19,5°	−24,9	89,0	91,3
Nickelin	0,8	31°	−17,14	60,1	62,8
Neusilber	0,8	23°	−10,45	39,2	37,9
Klavierdraht	0,63	28°	− 7,7	29,6	26,5
Cu (technisch)	0,4	21°	+ 1,2		
Cd (Merck)	0,56	27°	+ 9,1	+26,3	+25,6

Die Thomsonsche Gleichung (2″) ist überall innerhalb den Versuchsfehlern erfüllt. Die Messungen am Konstantandrahte zeigen, daß mit der vorliegenden Methode eine Genauigkeit bis auf ein Paar Prozent gut erreichbar ist. Daß die prozentischen Abweichungen in den übrigen Fällen größer ist, erklärt sich teils daraus, daß hier der wahrscheinliche Fehler von de/dt etwa zwei der benutzten Einheiten erreicht, teils ist es auch bei der Messung der Thomsonwärme an den dünneren Drähten schwer, die Temperaturerhöhung der Drahtmitte genau zu messen. Sie fällt leicht etwas zu klein aus, wodurch ein zu großer Absolutwert des Thomsonkoeffizienten erhalten wird.

Zusammenfassung.

1. Eine für vergleichende Messungen an Peltierwärme Π und Thermokraft e geeignete Anordnung wird beschrieben.

2. An neun Drähten wird eine sehr strenge Proportionalität von Π und e experimentell nachgewiesen.

3. Die Erfüllung der Gleichung

$$e = \frac{\Pi}{T}$$

für alle Kombinationen dieser Drähte folgt dann aus ihrer Erfüllung an einem untersuchten Beispiel.

4. Eine auf dem Gleichgewichtszustand an einem stromdurchflossenen Drahte gegründete Methode zur Messung des Thomsoneffektes wird im Prinzip entwickelt und eine geeignete Meßanordnung beschrieben.

5. Die Thomsonkoeffizienten σ und die Temperaturderivaten der Thermokräfte gegen Cu werden an sechs Drähten gemessen und eine gute Übereinstimmung mit der Gleichung

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = \frac{de}{dt}$$

erhalten.

Lund, Phys. Inst. d. Univers., April 1918.

(Eingegangen 27. April 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

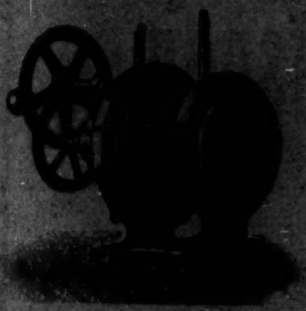
Arthur Pfeiffer, Wetzlar

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1906

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.



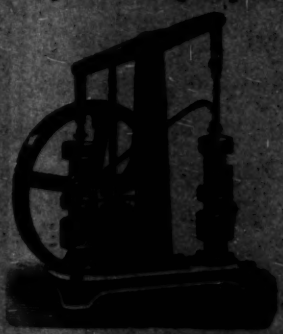
System Gaede, D.R.P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



Alle Arten von Luftpumpen!

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

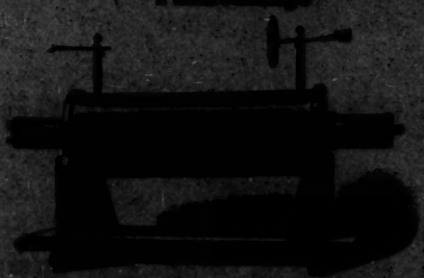
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Hebelapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	Friedrich Kottler. Über die physikalischen Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie	401
2.	Karl Ulrici. Elastische Oberflächen-Planwellen	468

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuschließen). Da die Figuren footen möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1918. № 14.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Über die physikalischen Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie;* von *Friedrich Kottler.*

In dem Bestreben nach einer physikalischen Ableitung der Einsteinschen Gravitationstheorie habe ich in einer kurzen Arbeit[1]) 1916 die sogenannte Äquivalenzhypothese zur Grundlage zu machen gesucht. Diese Untersuchungen mußten infolge längerer Felddienstleistung unterbrochen werden. Nach meiner Rückkehr aus dem Felde habe ich sie wieder aufgenommen und gefunden, daß der dort eingeschlagene Weg zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt, daß also die Äquivalenzhypothese, wie sie aus der Minkowskischen Kinematik gefolgert werden muß, nicht ohne weiteres zu Recht besteht.[2])

Ich habe daher im folgenden einen anderen Weg eingeschlagen. Ich erhalte die Einsteinsche Theorie auf Grund einer Abänderung des Newtonschen Trägheitsgesetzes. Es sind hierbei zweierlei Beschränkungen gemacht: Erstens der Begriff der berechtigten Bezugssysteme. Dies bedeutet eine gewisse Aufrechterhaltung des Minkowskischen Postulats der konstanten Lichtgeschwindigkeit, derart, daß die Determinante der Koeffizienten des ds^2 in kartesischen Koordinaten

$$g = -c^2$$

invariant bleibt. Nur solche Systeme liefern Übereinstimmung mit der Newtonschen Näherungstheorie in den Newtonschen Koordinaten.

Zweitens die Beschränkung auf stationären Charakter aller Gravitationsfelder.

1) F. Kottler, Über Einsteins Äquivalenzhypothese und die Gravitation. Ann. d. Phys. 50. p. 955. 1916. — A. Einstein, Über Friedrich Kottlers Abhandlung usw., l. c. 51. p. 639. 1916.

2) Vgl. unten § 38.

Im ganzen hoffe ich, durch diese Arbeit einen Beitrag zu der Erkenntnis des Wertes der neuen Einsteinschen Theorie zu liefern, durch welche meiner Ansicht nach das Problem der Gravitation, das drei Jahrhunderte offen gelassen hatten, endlich gelöst ist.

Inhalt.

I. Das Trägheitsgesetz. — 1. Das Newtonsche Trägheitsgesetz. 2. Die übrigen Newtonschen Axiome. 3. Die Veränderlichkeit der Lichtgeschwindigkeit als Fundamentalannahme. 4. Die Relativität des neuen Trägheitsgesetzes. 5. Die Uniformität der Gravitation. 6. Die Energetik der Gravitation.

II. Die Voraussetzung. — 7. Das Trägheitsgesetz bei Minkowski. 8. Das generalisierte Bogengesetz. 9. Berechtigte Bezugssysteme. Die Leithypothese. 10. Die Anziehung infolge der Schwere.

III. Das Feld des ruhenden Massenpunktes. — 11. Das zugrunde gelegte Bogengesetz und seine Extremalen. 12. Die Newtonsche erste Näherung. Keplers Gesetze. 13. Die Effekte zweiter Ordnung. Die Perihelbewegung. 14. Zahlenwerte.

IV. Das allgemeine statische Feld. — 15. Der Newtonsche starre Körper und die inkohärente Massenströmung. 16. Das zugrundegelegte Bogengesetz und seine Extremalen. 17. Anwendung der Poissonschen Gleichung. 18. Einführung der Differentialinvarianten. 19. Anwendung. 20. Ableitung der Einsteinschen Gleichungen aus der Poissonschen Gleichung. 21. Bestimmung des Multiplikators aus dem Impulsenergiesatz. 22. Diskussion der Einsteinschen Gleichungen.

V. Das Innere der Materie. — 23. Das Außenfeld der homogenen ruhenden Kugel. 24. Das Feld im Innern der homogenen Kugel. 25. Die Grenzbedingungen. 26. Diskussion der gewählten Lösung. Einiges aus der Theorie der Materie. 27. Schwere und träge Masse. 28. Die Massenschale. 29. Die Leithypothese $g = -c^2$ für kartesische Koordinaten.

VI. Die kinematischen Sonderfälle des neuen Trägheitsgesetzes. — 30. Die Insichtransformationen des ds^2 und die Relativitätstheorie. 31. Die Relativität der Beschleunigung bei Newton im unstarren Körper. 32. Die Relativität der Beschleunigung bei Minkowski. 33. Die Relativität der Beschleunigung bei Einstein. Die Äquivalenzhypothese.

VII. Der freie Fall und das homogene Schwerefeld. — 34. Der freie Fall bei Minkowski. 35. Das homogene Feld. 36. Vergleich mit der Erfahrung.

VIII. Die gleichförmige Rotation und das Gravitationsdrehfeld. — 37. Die gleichförmige Rotation bei Minkowski. 38. Das Gravitationsdrehfeld.

IX. Zusammenfassung der Leistungen der neuen Theorie.

I. Das Trägheitsgesetz.

1. Das Newtonsche Trägheitsgesetz.

Das Trägheitsgesetz der Newton-Galileischen Mechanik ist bekanntlich das erste Newtonsche Axiom: corpus omne perseverare in statu suo quiescendi vel movendi uniformiter in directum, nisi quatenus a viribus impressis cogitur statum illum mutare. Stammt dieses Trägheitsgesetz aus der Erfahrung? „Hat man," so fragt Poincaré[1]), „jemals mit Körpern experimentiert, die der Einwirkung aller Kräfte entzogen waren? Man zitiert gewöhnlich das Beispiel einer Kugel, die sehr lange auf einem Marmortische rollt; aber warum sagen wir, daß sie keiner Kraft unterworfen ist? Ist sie etwa zu weit von allen übrigen Körpern entfernt, um von ihnen keine merkliche Einwirkung erfahren zu können? Aber sie ist doch um nichts weiter von der Erde entfernt, als wenn man sie frei in der Luft losließe; und jedermann weiß, daß sie in diesem Falle dem Einflusse der Schwere unterliegen würde, der von der Anziehungskraft der Erde herrührt."

Wir sind also mit der Erfahrung keineswegs im Widerspruche, wenn wir das erste Newtonsche Axiom aufheben. Im Gegenteil, wenn wir an dessen Stelle die Aussage setzen: „Ein sich selbst überlassener Körper fällt", sind wir mit der alltäglichen Erfahrung in bestem Einklange. Wie ist dieses Trägheitsgesetz zu verstehen? Offenbar so, daß von der Gravitation nicht abstrahiert werden darf. Eine Mechanik, welche wie die Newtonsche die Gravitation der Materie nicht als wesentlich und anerschaffen ansieht[2]), ist unzulässig. Unsere Aufgabe ist es also, das Trägheitsgesetz so zu modifizieren, daß aus ihm die ständige Gegenwart der Gravitation in allen physikalischen Erscheinungen folgt.

2. Die übrigen Newtonschen Axiome.

Vorerst ein Wort über die übrigen Newtonschen Axiome in diesem Zusammenhange. Sie sind sämtlich von der neuen Mechanik bereits aufgegeben. Das, wodurch sich diese neue Mechanik von der Newtonschen unterscheidet, ist bekanntlich die Berücksichtigung der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit aller Störungen, als welche die Lichtgeschwindig-

1) H. Poincaré, La science et l'hypothèse, chap. VI, p. 113.
2) Newton an Bentley.

keit angenommen wird. Von diesem Gesichtspunkte fiel als erstes der Newtonschen Prinzipien das von der Gleichheit der Aktion und Reaktion. Auch das zweite Newtonsche Axiom, daß Kraft und Beschleunigung proportional seien, mußte aufgegeben werden, als die Abhängigkeit des Proportionalitätsfaktors, der Masse, von der Richtung erkannt wurde, welche zur Folge hat, daß Kraft und Beschleunigung im allgemeinen nicht gleichgerichtet sind. Schließlich mußte sogar der Newtonsche Grundbegriff der absoluten Zeit geopfert werden, indem auch hier bei der Definition der Gleichzeitigkeit an verschiedenen Orten die endliche Signalgeschwindigkeit ihre Rolle spielt.

Die Unterschiede der neuen Mechanik gegen die Newtonsche Mechanik sind hier allerdings nur sogenannte Effekte zweiter Ordnung, welche wegfallen, wenn man die Relativgeschwindigkeit des Systems gegen die Lichtgeschwindigkeit vernachlässigt. Im Falle relativer Ruhe stimmen die Newtonsche und die neue Mechanik sogar exakt überein.

Die in 1. angekündigte Modifizierung des Trägheitsgesetzes geht nun ebenfalls auf die endliche Lichtgeschwindigkeit zurück, wie wir später sehen werden. Wir werden dann gleichzeitig sehen, daß die Gravitation jedoch in gewissem Sinne ein Effekt erster Ordnung ist.

3. Die Veränderlichkeit der Lichtgeschwindigkeit als Fundamentalannahme.

Die Fundamentalannahme, die wir zur Erreichung des angekündigten Zieles machen, ist diese:

Im leeren Raume ist in der Nähe von Materie die Lichtgeschwindigkeit veränderlich.

Man kann hiervon zweierlei Interpretationen geben. Erstens eine rein phänomenologische: Die Zeitmessung hängt von der Gegenwart der Materie ab und wird durch sie beeinflußt. Wir wollen gleich hinzufügen, daß auch die Raummaße, wie das Spätere lehren wird, beeinflußt werden müssen.

Zweitens eine anschaulichere fiktive: Wir denken uns statt des leeren Raumes das Medium, den Äther, als Umgebung der Materie. Dann können wir sagen: *Durch die Ein-*

bettung der Materie entstehen im Äther gewisse Dichteänderungen, als deren Folge die variable Lichtgeschwindigkeit auftritt. Die Folge dieser Dichteänderungen sind gewisse (fiktive) Spannungen, die der Äther auf die Materie ausübt. Bei einer isolierten Masse heben sich diese Spannungen gegenseitig auf. Ist noch eine Masse anwesend, so sind die Spannungen auf der dieser Masse näheren Seite stärker gestört; infolgedessen kommt ein Übergewicht der Spannungen der anderen Seite zustande, oder die beiden Massen ziehen sich an.

Man erinnert sich hier einer gewissen Analogie mit der Le Sageschen Gravitationstheorie. Nur sind es hier nicht Ätherstöße, sondern Ätherspannungen.

4. Die Relativität des Trägheitsgesetzes.

Wir werden später sehen, daß die Anziehung als Folgerung aus der Abnahme der Lichtgeschwindigkeit bei Annäherung an die Massen ohne die Ätherhypothese gezogen werden kann (§ 10).

Vorerst aber stellen wir fest: Unser Ziel, die Gravitation unlösbar mit der Materie zu verknüpfen, ist vorbehaltlich der mathematischen Formulierung, durch unsere Fundamentalannahme erreicht. In einer Veränderung von Zeit (und Raum) gipfelt die eingeführte Modifikation des Trägheitsgesetzes.

Aber dieses Trägheitsgesetz ist von der Gegenwart einer oder mehrerer Massen in der Umgebung abhängig. Das neue Trägheitsgesetz ist relativ, das alte war absolut. Das scheint eine Komplikation zu sein. Sie wird aufgewogen durch die Vorteile der neuen Auffassung. Dies erkennen wir aus den folgenden Betrachtungen.

5. Die Uniformität der Gravitation.

Die Gravitation war für Newton ablösbar von der Materie. Sie bildete bei ihm ein separates Kapitel der Physik, wie es die Elektrizität, die Kohäsion, die Kapillarität usw. sind. Im Vergleich mit den genannten Naturkräften zeigt aber die Gravitation ein abweichendes Verhalten; sie ist unabhängig von der chemischen und strukturellen Beschaffenheit der Materie. Alle Körper erfahren die gleiche Fallbeschleunigung, wie schon Galilei wußte. Es gibt keine Dispersion der Gravitation,

wie die astronomischen Verfinsterungen gezeigt haben. Diesem Komplex von Eigenschaften bezeichnen wir kurz als die Uniformität der Gravitation.

Von dem eröffneten Gesichtspunkte aus ist dies aber nichts Verwunderliches. Raum und Zeit, auf deren Eigenschaften die Gravitation zurückgeht, sind ja selber uniform. So setzen wir sie bei unserer Betrachtung der Außenwelt voraus. Die gemeinsame Fallbeschleunigung aller Körper ist dann ebensowenig verwunderlich als das gleichartige Verhalten aller Körper im Newtonschen Trägheitsgesetze.

6. Die Energetik der Gravitation.

Aber noch einer anderen Schwierigkeit begegnete die Newtonsche Mechanik bei ihrer Behandlung der Gravitation. Durch deren Gleichstellung mit den elektrischen, chemischen, molekularen usw. Kräften liegt die Frage nahe: Kann die Gravitationsenergie in andere Energieformen übergeführt werden? Man hat nun vergeblich nach einer Umwandlung der Gravitation in Wärme gesucht. Es gibt ja wohl einige Physiker, die z. B. das Glühen der Meteore jenseits der Atmosphäre hierauf zurückführen wollten. Kein Experiment hat diese Anschauung bisher bestätigt.

Im Hinblick hierauf hat die alte Mechanik ihre Bezeichnung „konservative Kräfte" erfunden. Konservative Kräfte sind reine Bewegungskräfte (Helmholtz). Keine andere Kraft außer der Gravitation ist aber rein konservativ. Wie kommt es zu dieser Sonderstellung der Gravitation, wenn sie wirklich nur ein Seitenstück zur Elektrizität usw. wäre?

Von unserem Gesichtspunkte ist hier weiter nichts Verwunderliches, so wenig wie es verwunderlich ist, daß der isolierte Körper des Newtonschen Trägheitsgesetzes konservativ war. Wir werden infolgedessen auch nicht mehr von Gravitationskräften reden. Damit soll zum Ausdrucke kommen, daß die zugrundeliegenden Gravitationsspannungen fingiert sind, ähnlich, wie es die Trägheits- und Zusatzkräfte des d'Alembertschen Prinzipes waren. Mathematisch findet dies seinen Ausdruck darin, daß die Gravitationsspannungen, wie wir sehen werden, automatisch aus dem Impulsenergiesatz,

dem Analogon zu Newtons Bewegungsgleichungen, ausfallen (§ 24).[1])

II. Die Voraussetzungen.

Nachdem solchermaßen die Vorteile der neuen Auffassung genügend belegt zu sein scheinen, gehen wir an die Formulierung der mathematischen Aufgabe.

Gesucht ist also diejenige Abänderung des Trägheitsgesetzes, aus Eigenschaften von Raum und Zeit folgend, daß sich aus ihr die Gravitationserscheinungen ergeben. Da die Newtonsche Theorie diese bis auf wenige Ausnahmen gut darstellt, muß sie oder die auf ihr fußende Minkowskische Mechanik sich als erste Näherung der neuen Theorie ergeben.

7. Das Trägheitsgesetz bei Minkowski.

Welches ist nun das Trägheitsgesetz bei Minkowski? Denn auf dieses, nicht auf das Newtonsche, haben wir ja offenbar aufzubauen.

Man weiß, daß für die Minkowskische Mechanik eine Art Union von Raum und Zeit stattfindet, die ihren Ausdruck in der vierdimensionalen Symbolik Minkowskis findet. Hierbei spielt die quadratische Differentialform

$$-ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2 \tag{1}$$

eine Hauptrolle, vergleichbar einem Bogengesetze der Differentialgeometrie. Genauer gesagt, entspricht dieses Bogengesetz einer euklidischen Geometrie. Ein euklidischer Raum (wie allgemein jeder Raum konstanter Krümmung) ist allseitig symmetrisch.

Welche Bedeutung hat physikalisch dieses ds^2? Minkowski deutet ds als die Eigenzeit eines bewegten Beobachters. Denn man weiß, daß die Zeit bei Minkowski nicht mehr absolut ist, sondern vom Bewegungszustande des Be-

1) In diesem Sinne habe ich 1916 gesagt, daß die Gravitation kinematischen (im Gegensatz zu: dynamischen) Charakter hat. Eine Auffassung, als würde ich damit gemeint haben, daß sie kinematisch vorgetäuscht werde, wie es nur bei den gewissen Spezialfällen der Theorie (vgl. Kap. VI) tatsächlich der Fall ist, kann nur auf ein Mißverständnis meiner Ausführungen zurückgehen.

obachters abhängt. Der Unterschied ist bekanntlich der, daß Beschleunigung sozusagen den Gang einer Uhr verzögert. Das heißt: Unter allen möglichen Bewegungen, die einen Beobachter von einer gegebenen Anfangslage in eine gegebene Endlage überführen, erkennt man die unbeschleunigte an der mitbewegten Uhr; sie weist ein Maximum der Zeitdifferenz auf. Dies ist das Trägheitsgesetz von Minkowski. Mathematisch gesprochen heißt dies: Das Integral

$$\int_1^2 ds$$

wird für die aus dem Trägheitsgesetze folgende Bewegung ein Extrem.

Man überzeugt sich leicht, daß die Extremalen dieses Integrals, die Geodäten des Minkowskischen S_4, euklidische Gerade sind. Aus der bekannten Kinematik von Minkowski folgt, daß dann die zugehörigen Bahnen ebenfalls Gerade des gewöhnlichen Raumes sind und daß sie mit gleichförmiger Geschwindigkeit durchlaufen werden; das heißt aber, das Minkowskische Trägheitsgesetz ist identisch mit dem Newtonschen.

8. Das generalisierte Bogengesetz.

Zufolge unserer Fundamentalannahme ist die Lichtgeschwindigkeit in der Nähe von ponderabler Materie variabel. Dies geht zurück auf eine Veränderung des Zeitmaßes. Diesem Standpunkte Rechnung tragend, ist der allgemeinst mögliche Ansatz zu machen:

$$(2) \qquad -ds^2 = \sum_{i,k=1}^{4} g_{ik}(x_1 x_2 x_3 x_4)\, dx_i\, dx_k,$$

wo die g_{ik} Funktionen von $x_1 x_2 x_3 x_4$ und $x_1 x_2 x_3$ irgendwelche drei raumartige Koordinaten, x_4 eine reelle zeitartige Koordinate ist. Hierbei sind allerdings die Raummaße auch verändert; ferner ist durch die $g_{14}\, g_{24}\, g_{34}$ eine Anisotropie der Lichtgeschwindigkeit (Abhängigkeit von der Richtung) eingeführt. Daß auch diese Effekte von der Gegenwart der Materie herrühren, ist noch zu rechtfertigen, wenn es gleich aus der Ätherhypothese evident ist, daß die Dichteänderung

des Äthers ihrerseits auf gewisse Längenausdehnungen in der Materie zurückwirkt, daß ferner unter Umständen eine anisotrope Struktur des Äthers denkbar ist.

9. Berechtigte Bezugssysteme. Die Leithypothese.

Folgendermaßen kommen wir zur Erkenntnis, daß wir die Raummaße ebenfalls einer Änderung unterwerfen müssen. Die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit war ein grundlegendes Postulat der Minkowskischen Mechanik. Man kann nun dieses Postulat in einem gewissen Sinne aufrecht erhalten. Nämlich $-c^2$ ist bei Minkowski nicht bloß der Koeffizient von dt^2 in der Form ds^2, sondern auch der Wert von

$$g = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -c^2 \end{vmatrix}$$

der Determinante sämtlicher Koeffizienten des ds^2. Benutzen wir also kartesische Koordinaten, so kann man dem Umstande, daß die Newton-Minkowskische Mechanik mit konstanter Lichtgeschwindigkeit ihr Auslangen zu einer Beschreibung der Naturerscheinungen findet, Rechnung tragen, indem man für (2) vorschreibt:

$$g = -c^2 . \tag{3}$$

Hat man andere als kartesische Koordinaten, so ist diese Bedingung der Invarianz der Determinante sinngemäß zu ändern.[1]) Es wird sich tatsächlich zeigen, daß wir mit Hilfe von (3) die bestmöglichste Annäherung an die Erfahrung durch die Newtonsche Theorie erzielen, wobei $x_1\ x_2\ x_3$ als gewöhnliche kartesische Koordinaten, s oder eine zu s proportionale Größe als Zeit verwendet werden, die Lichtgeschwindigkeit konstant gleich c genommen wird.

Die exakte Darstellung ist freilich (2), wobei die Konstanz von c nur in der Beziehnng (3) oder in einer analogen auftritt. Nur solche Bezugssysteme wollen wir als berechtigt gelten lassen.[2])

1) Sie ist nicht identisch mit der von Einstein hie und da verwendeten Beschränkung $\sqrt{-g} = c$!

2) Diese Auszeichnung gilt nur, solange wir auf dem Boden Newtonscher Raumzeitanschauung stehen. Im allgemeineren Fall sind alle Bezugssysteme gleichberechtigt.

Man erkennt nun sofort, daß mit einer Veränderlichkeit der Lichtgeschwindigkeit auch eine der Raummaße Hand in Hand gehen muß. Nimmt beispielsweise die Lichtgeschwindigkeit längs einer Koordinate ab, so muß wegen der Invarianz von g der Koeffizient der betreffenden Koordinate in ds^2 zunehmen, d. h. es erfolgt eine Streckung in der Richtung des Schwerefeldes.

10. Die Anziehung infolge der Schwere.

Auf (2) und der Hypothese (3) errichten wir nun mit Hilfe des Minkowskischen Trägheitsgesetzes unseren Aufbau der neuen Theorie. Die Lichtgeschwindigkeit nimmt bei Annäherung an die Materie ab. Gesetzt also, ein Beobachter würde eine Eigenzeituhr, die das $\int_1^2 ds$ abzulesen gestattet, im Schwerefelde beobachten. Zum Beispiel ein Spiegelpaar von festem Abstande, zwischen dem ein Lichtstrahl hin und her zirkuliert. Der zurückgelegte Lichtweg ist dann $\int ds$.

Angenommen, der Beobachter mißt an zwei Stellen des Schwerefeldes mit Hilfe der Lokalzeit z. B. einer schwingenden Saite, die Dauer eines Hin- und Herganges seiner Lichtuhr. Er findet dann an der Stelle des Schwerefeldes mit kleinerem Sch erepotential (kleinerer Lichtgeschwindigkeit) den größeren Wert der Zeitangabe seiner Lokaluhr für den Gang der Lichtuhr. Nach dem letzteren richtet sich aber die Trägheit. Es entspricht dem eingepflanzten „Beharrungsvermögen" der Materie, diejenigen Orte aufzusuchen, wo das $\int ds$ die größtmöglichsten Werte erreicht. Dies ist ja antropomorph ausgedrückt, die mathematische Aussage des Minkowskischen Trägheitsprinzips. Wir sehen also ohne Zuhilfenahme des Äthers, allerdings auch mit einer metaphysischen Beimengung, die Anziehung der Materie gegen die Stelle des Minimums der Lichtgeschwindigkeit. Der exakte Standpunkt ist natürlich der rein mathematische (die bekannte bloße Beschreibung der Ereignisse durch die Differentialgleichungen), von dem freilich die Vorstellungskraft keinen Gewinn hat.

III. Das Feld des ruhenden Massenpunktes.

Die Grundlage der Newtonschen Theorie sind die Keplerschen Gesetze. Mit Berücksichtigung der Unterschiede zwischen Minkowskischer und Newtonscher Mechanik, also bei Vernachlässigung der Effekte zweiter Ordnung, müssen sie sich aus der neuen Theorie ergeben, wenn wir ein im Sinne von § 11 berechtigtes Bezugssystem benutzen. Das Keplersche Problem ist dabei das Zweikörperproblem mit Vernachlässigung der angezogenen Masse gegenüber der Masse des Zentralkörpers, der als Massenpunkt behandelt wird, kurz das Schwerefeld des ruhenden Massenpunktes.

11. Das zugrundegelegte Bogengesetz und seine Extremalen.

Das Feld des ruhenden Massenpunktes ist statisch, frei von t. Es ist radialsymmetrisch und isotrop; wir haben bloß eine Streckung in der Richtung der Radienvektoren. Wir setzen daher an:

$$(4) \quad -ds^2 = g_1(r)\,dr^2 + r^2\,d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta\,d\varphi^2 - g_4(r)\,dt^2 .$$

Dabei sind $r\,\vartheta\,\varphi$ gewöhnliche Polarkoordinaten, deren Ursprung in den Massenpunkt verlegt wird; g_1 und g_4 sind Funktionen von der Entfernung r allein. Die Bedingung (3), daß wir ein zur Newtonschen näherungsweisen Darstellung berechtigtes Bezugssystem vor uns haben, verlangt in sinngemäßer Anwendung auf Polarkoordinaten:

$$g = -r^4\sin^2\vartheta\,c^2 .$$

Die Invarianz von g bedingt also

$$g_1 g_4 = c^2 .$$

Wir schreiben also

$$(4a) \quad -ds^2 = \frac{c^2}{g_4}dr^2 + r^2\,d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta\,d\varphi^2 - g_4\,dt^2$$

mit der unbekannten Funktion $g_4(r)$. Da die Lichtgeschwindigkeit in der Richtung der Radienvektoren variiert, setzen wir

$$(4b) \quad g_4 = c^2 - k\,m\,f(r) ,$$

wo k die Newtonsche Gravitationskonstante,

$$6{,}7\,.\,10^{-8}\ \mathrm{gr^{-1}\,cm^3\,sec^{-2}} ,$$

m eine Massenkonstante, die Newtonsche schwere Masse des Massenpunktes ist. Denn für $k = 0$ oder $m = 0$ hätten wir

keine Gravitation und g_4 müßte gleich c^2 sein. Erfahrungsgemäß kann die Änderung der Lichtgeschwindigkeit im Schwerefelde keine große sein, sonst wäre ja die Newtonsche Theorie mit konstanter Lichtgeschwindigkeit keine Näherung erster Ordnung. Es ist daher in

$$g_4 = c^2\left(1 - \frac{km}{c^2} f(r)\right)$$

der Ausdruck $\frac{km}{c^2} f(r)$ von zweiter Ordnung.

Wir haben somit endgültig

$$(4\,c)\quad \begin{cases} -ds^2 = \dfrac{1}{1 - \frac{km}{c^2} f(r)}\, dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2 \\ \qquad\qquad - c^2\left(1 - \dfrac{km}{c^2} f(r)\right) dt^2 \end{cases}$$

und hiervon sind die Extremalen zu bilden, um das Trägheitsgesetz für das Schwerefeld des ruhenden Massenpunktes zu erhalten.

Für ein allgemeines

$$-ds^2 = \sum_{i,k=1}^{4} g_{ik}\, dx_i\, dx_k$$

sind bekanntlich die Euler-Lagrangeschen Differentialgleichungen der Extremalen

$$\frac{d}{du}\left(\sum_{k=1}^{4} g_{ik}\frac{dx_k}{du}\right) - \tfrac{1}{2}\sum_{l,m=1}^{4} \frac{\partial g_{lm}}{\partial x_i}\frac{dx_l}{du}\frac{dx_m}{du} = 0 \quad i = 1, 2, 3, 4,$$

wobei u ein Parameter, so daß die Nebenbedingung erfüllt ist;

$$\left(\frac{ds}{du}\right)^2 = \text{const} = D^2.$$

Man hat die Fälle zu unterscheiden.

1. $D^2 = 0$; dann hat man es mit Lichtstrahlen zu tun.

2. $D^2 > 0$; dann hat man es mit den Weltlinien kräftefreier Punkte zu tun. Man nimmt dann passend $D^2 = c^2$, so daß u eine (Minkowskische) Eigenzeit wird.

Wir beschränken uns auf den Fall 2 und nehmen $ds = c\,du$. Man findet dann

$$-c^2 du^2 = \frac{1}{1 - \frac{km}{c^2} f(r)}\, dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2 - c^2\left(1 - \frac{km}{c^2} f(r)\right) dt^2$$

mit den Differentialgleichungen

$$\frac{d}{du}\left(\frac{1}{1-\frac{km}{c^2}f(r)}\frac{dr}{du}\right)-r\left(\frac{d\vartheta}{du}\right)^2-r\sin^2\vartheta\left(\frac{d\varphi}{du}\right)^2-\tfrac{1}{2}kmf'(r)\left(\frac{dt}{du}\right)^2=0,$$

$$\frac{d}{du}\left(r^2\frac{d\vartheta}{du}\right)-r^2\sin\vartheta\cos\vartheta\left(\frac{d\varphi}{du}\right)^2=0,$$

$$\frac{d}{du}\left(r^2\sin^2\vartheta\frac{d\varphi}{du}\right)=0,$$

$$\frac{d}{du}\left(\left(c^2-kmf(r)\right)\frac{dt}{du}\right)=0$$

und den Integralen

$$r^2\sin^2\vartheta\frac{d\varphi}{du}=\text{const}=B,$$

$$\left(c^2-kmf(r)\right)\frac{dt}{du}=\text{const}=c^2-A.$$

Man zeigt leicht, daß die Bewegung in einer Ebene durch den Ursprung vor sich geht, als welche wir die (invariable) Ebene

$$\vartheta=\pi/2$$

nehmen. Man hat dann die Integrale

$$-c^2du^2=\frac{1}{1-\frac{km}{c^2}f(r)}dr^2+r^2d\varphi^2-c^2\left(1-\frac{km}{c^2}f(r)\right)dt^2,$$

$$r^2\frac{d\varphi}{du}=B,$$

$$\left(c^2-kmf(r)\right)\frac{dt}{du}=c^2-A.$$

Das letzte ist bekanntlich nach Minkowski der Energiesatz, den ja die vierte Bewegungsgleichung Minkowskis liefert. Also muß A/c^2 von zweiter Ordnung sein. Ebenso ist B/c^2 von zweiter Ordnung.

Durch Einsetzen und Einführung der unabhängigen Variablen φ an Stelle von u, erhält man schließlich die einzige Relation

$$\text{(5a)}\quad B^2\left(\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{d\varphi}\right)^2+B^2\cdot\frac{1}{r^2}\left(1-\frac{km}{c^2}f(r)\right)-kmf(r)+2A-\frac{A^2}{c^2}=0.$$

12. Die Newtonsche erste Näherung. Keplers Gesetze.

$$r,\ \vartheta,\ \varphi \text{ mit } \frac{s}{c} = u$$

als Zeit bilden nach Voraussetzung (§ 9) ein berechtigtes Bezugssystem, liefern also die Newtonsche Darstellung exakt bis auf die Minkowskischen Effekte zweiter Ordnung. Bei deren Vernachlässigung stößt man also auf Keplers Gesetze. Diese liefern B als Konstante des Flächensatzes, A als (negative) Gesamtenergie und die Keplersche Form des intermediären, zu (5a) analogen Integrals

$$(5b)\quad B^2\left(d\frac{1}{r}\Big/ d\varphi\right)^2 + B^2\cdot\frac{1}{r^2} - km\cdot\frac{2}{r} + 2A = 0.$$

Bei Vergleich mit (5a) findet man bis auf die Effekte zweiter Ordnung Übereinstimmung, wenn

$$f(r) = \frac{2}{r}\,.$$

Da unser Bezugssystem berechtigt war, ist dies die exakte Form von (fr). Mithin haben wir gefunden

$$(6)\quad \begin{cases} -ds^2 = \dfrac{1}{1-\dfrac{2km}{c^2}\dfrac{1}{r}}\,dr^2 + r^2\,d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta\,d\varphi^2 \\ \qquad\qquad - c^2\left(1 - \dfrac{2km}{c^2}\cdot\dfrac{1}{r}\right)dt^2 \end{cases}$$

als Ausdruck des Schwerefeldes eines ruhenden Massenpunktes, der in Größen erster Ordnung die Keplerschen Gesetze exakt liefert.[1])

13. Die Effekte zweiter Ordnung. Perihelbewegung.

Gehen wir jetzt zu den Effekten zweiter Ordnung, die den charakteristischen Unterschied von Minkowskis und Newtons Mechanik ausmachen und auf die Berücksichtigung der endlichen Übertragungsgeschwindigkeit der Störungen zurückgehen. Man hat zufolge (5a) mit

$$f(r) = \frac{2}{r}$$

1) Zuerst angegeben von K. Schwarzschild, Über das Gravitationsfeld eines Massenpunktes nach der Einsteinschen Theorie. Berl. Ber. p. 189. 1916.

$$\varphi = \int \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{\sqrt{\frac{2km}{c^2}\left(\frac{1}{r}\right)^3 - \left(\frac{1}{r}\right)^2 + \frac{2km}{B^2}\left(\frac{1}{r}\right) - \frac{2A}{B^2}\left(1 + \frac{A}{2c^2}\right)}} = \int \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{\sqrt{F\left(\frac{1}{r}\right)}}$$

mithin ein elliptisches Integral.

$F(1/r) = 0$ ist eine Gleichung dritten Grades für $1/r$. Wir haben

$$F\left(\frac{1}{r}\right) \equiv \frac{2km}{c^2}\left(\frac{1}{r} - w_1\right)\left(\frac{1}{r} - w_2\right)\left(\frac{1}{r} - w_3\right).$$

Sei bezeichnet

$$\frac{B^2}{km} = a(1 - \varepsilon^2),$$

$$A\left(1 + \frac{A}{2c^2}\right) = \frac{km}{2a},$$

so haben wir

$$F\left(\frac{1}{r}\right) \equiv \frac{2km}{c^2}\left(\frac{1}{r}\right)^3 - \left(\frac{1}{r}\right)^2 + \frac{2}{a(1-\varepsilon^2)}\left(\frac{1}{r}\right) - \frac{1}{a^2(1-\varepsilon^2)} = 0.$$

Bei Vernachlässigung der Effekte zweiter Ordnung hätten wir $\lim a = a_0$, $\lim \varepsilon = \varepsilon_0$, wo a_0 die halbe große Achse, ε_0 die numerische Exzentrizität Keplers ist

$$\lim F\left(\frac{1}{r}\right) = -\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a_0(1+\varepsilon_0)}\right)\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{a_0(1+\varepsilon_0)}\right).$$

Wir haben infolgedessen zwei Wurzeln, etwa w_1 bzw. w_2, in der Nähe von

$$\frac{1}{a(1+\varepsilon)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{a(1-\varepsilon)},$$

die dritte, w_3, in der Nähe von $2km/c^2$. Jede dieser Wurzeln liefert einen Extremwert von $1/r$, mithin einen Scheitel der Planetenbahn. Für eine durchaus im Endlichen gelegene Bahn kommt der Wert w_3 nicht in Betracht, da wegen der Kleinheit von km/c^2 (vgl. § 14) r ungeheure Werte bekäme. Wir beschränken uns also auf w_1 bzw. w_2, wobei w_2 offenbar das Perihel, w_1 das Aphel liefert, da

$$w_1 < w_2.$$

Mithin ist der Winkelabstand Perihel—Aphel

$$\varphi_{12} = \int_{w_1}^{w_2} \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{\sqrt{\frac{2km}{c^2}\left(\frac{1}{r} - w_1\right)\left(\frac{1}{r} - w_2\right)\left(\frac{1}{r} - w_3\right)}}$$

$$= \int \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{\sqrt{\left(\frac{1}{r} - w_1\right)\left(w_2 - \frac{1}{r}\right)\left(1 - \frac{2km}{c^2}\left[\frac{1}{r} + w_1 + w_2\right]\right)}},$$

denn

$$\frac{2km}{c^2}(w_1 + w_2 + w_3) = 1.$$

Man führe ein

$$\frac{1}{r} = \frac{w_2 - w_1}{2}\cos\psi + \frac{w_2 + w_1}{2},$$

und erhält

$$\varphi_{12} = \int_0^\pi \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \frac{2km}{c^2}\left(\frac{w_2 - w_1}{2}\cos\psi + \frac{3w_2 + 3w_1}{2}\right)}}.$$

Bei Beschränkung auf Glieder zweiter Ordnung liefert dies

$$\varphi_{12} = \int_0^\pi d\psi\left(1 + \frac{km}{c^2}\left[\frac{w_2 - w_1}{2}\cos\psi + \frac{3w_2 + 3w_1}{2}\right] + \ldots\right)$$
$$= \pi\left(1 + \frac{3km}{2c^2}(w_1 + w_2) + \ldots\right.$$

Es ist aber bis auf Größen zweiter Ordnung

$$w_1 + w_2 \sim w_1^0 + w_2^0 = \frac{1}{a_0(1+\varepsilon)} + \frac{1}{a_0(1-\varepsilon_0)} = \frac{2}{a_0(1-\varepsilon_0^2)},$$

mithin in Größen zweiter Ordnung genau

$$\varphi_{12} = \pi + \pi \cdot \frac{12\pi^2 a_0^2}{c^2 T_0^2 (1 - \varepsilon_0^2)},$$

wo T_0, die Umlaufszeit des Planeten gemäß dem dritten Keplerschen Gesetze

$$\frac{4\pi a_0^3}{T_0^2} = km$$

eingesetzt wurde. Dies liefert das Fortschreiten des Perihels um

$$\frac{24\pi^3 a_0^2}{c^2 T_0^2 (1 - \varepsilon_0^2)}$$

pro Umlauf, die sogenannte Perihelbewegung, wie sie besonders am Merkur vermöge der großen Exzentrizität seiner Bahn und seiner großen Schnelligkeit tatsächlich beobachtet wurde.[1])

So ergibt sich aus der neuen Mechanik eine der auffallendsten Diskrepanzen der Newtonschen Mechanik, gegen die Erfahrung einfach als Effekt zweiter Ordnung, auf der-

1) A. Einstein, Erklärung der Perihelbewegung des Merkur aus der allgemeinen Relativitätstheorie. Berl. Ber. p. 831. 1916.

selben Basis, auf der die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit seinerzeit von Lorentz eingeführt und an der Erfahrung bestätigt wurde.

14. Zahlenwerte.

Zur Illustration folgen einige Zahlenwerte:

Zentralkörper	Planet (Trabant)	km/c^2 in km	mittlere Entfernung in km
Sonne	Merkur	1,4	$5{,}7 \cdot 10^7$
„	Enckescher Komet	1,4	$4{,}97 \cdot 10^7$ [1])
Erde	Mond	$4{,}34 \cdot 10^{-3}$	$3{,}84 \cdot 10^5$
Mars	Marsmond Phobos	$4{,}48 \cdot 10^{-9}$	$9{,}34 \cdot 10^3$

Man ersieht hieraus die allgemeine Kleinheit von km/c^2 gegen die vorkommenden Entfernungen, also die praktische Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Bemerkenswert ist, daß der Enckesche Komet ebenfalls Perihelanomalien zeigt, wie dies zu erwarten steht, da die numerischen Verhältnisse ungefähr wie beim Merkur liegen. Die Astronomen deuten hier die Beobachtungen gewöhnlich anders, im Sinne einer Verfrühung des Perihels (Encke, Olbers). Vermutlich liegt auch hier eine Perihelbewegung vor.

Noch ein Wort über die vergeblichen Erklärungsversuche der Perihelbewegung aus der Theorie der retardierten Potentiale (Elementargesetze von Weber, Riemann, Lorentz, Gerber usw.): Da die Gravitation nichts mit Wellenausbreitung zu tun hat, liegen diese Versuche in falscher Richtung, ebenso wie wenn man die Lorentzsche Massenveränderlichkeit auf retardierte Potentiale zurückführen wollte. Der Effekt ist wesentlich stationärer Natur.

IV. Das allgemeine statische Feld.

Der erste Punkt unseres Programmes ist gelöst: Die Planetenbewegung ist als kräftefreie Bewegung durch eine Abänderung des Trägheitsgesetzes gedeutet, die ihren Grund hat in der Beeinflussung von Raum- und Zeitmaßen durch die Anwesenheit eines Zentralkörpers. Es wäre demnach als nächster Punkt das allgemeine statische Feld zu analysieren. Dieses wird bekanntlich bei Newton durch die Poissonsche Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 4\pi k\mu$$

1) Periheldistanz.

beherrscht, wofür man auch die Gausssche Divergenzbeziehung

$$\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial Z}{\partial z}=-4\pi k\mu$$

schreiben kann. $X\,Y\,Z$ sind die Feldstärken der Gravitation. μ ist die Dichte der schweren Masse Newtons. Wenn wir vorhin m ohne weiteres als Konstante behandelt haben, so erfordert die Einführung von μ eine Untersuchung, die wir hier anschließen.

15. Der Newtonsche starre Körper und die sogenannte inkohärente Massenströmung.

Die Minkowskische Mechanik führt alle Masse auf die Trägheit der Energie zurück. Sie setzt im einfachsten Falle der Ruhe

$$\mu=\frac{\varepsilon}{c^2},$$

wo ε die ruhende Energiedichte ist. Treten Spannungen im Körper auf, so liefern diese gleichfalls einen Beitrag, z. B. für einen isotropen *äußeren* Druck p hätte man[1])

$$\frac{\varepsilon-p}{c^2}$$

als träge Masse usw. Allgemein gesprochen, ersetzt sie die Newtonsche Masse durch den ganzen Tensor T_{ik} $_{i,k=1,2,3,4}$ der Spannungen, des Impulses und der Energiedichte.

Welches ist dieser Tensor in unserem Falle? Hierzu bedenke man, daß Newtons Grundidee der starre Körper ist. Im Falle der Ruhe fallen also alle elastischen Spannungen und der Impuls weg; es bleibt nur die Komponente $T^{(44)}$, die Energiedichte, bestehen. Diesem starren Körper Newtons entspricht daher bei Minkowski der Tensor

$$T^{(ik)}=-\varepsilon\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} \qquad i,k=1,2,3,4.$$

Das Minuszeichen rührt davon her, daß wir *äußeren* Druck usw. als positiv rechnen und die Trägheitskräfte als negative Reaktionskräfte ansehen. Die Spannungen, die dieser Tensor für den Fall der Bewegung aufweist, sind scheinbare Spannungen,

1) In der Planckschen Fassung nimmt man den *inneren* Druck positiv und findet $\frac{\varepsilon+p}{c^2}$ als Dichte der trägen Masse.

ebenso wie die Lorentzkontraktion eine scheinbare Deformation ist und nur vom zugrundegelegten Bezugssysteme abhängt. Die wirklichen elastischen Spannungen sind die Relativspannungen (Laue), die auf das einfachste mit den Ruhespannungen zusammenhängen.

Nun, diese Relativspannungen und ebenso der Relativenergiestrom verschwinden für den obigen Tensor und nur für diesen. Es handelt sich hier also um die relativistische Minkowskische Übertragung des Newtonschen Begriffes des Systems diskreter Massenpunkte, die ihre Abstände bis auf die Lorentzdeformation unverändert beibehalten. Keinerlei elastische Spannungen sind zwischen den Massenpunkten tätig. Man spricht daher auch von einer *inkohärenten Massenströmung.*

Ist nun dieser Standpunkt des starren Körpers Newtons in seiner Minkowskischen Übertragung bei der Betrachtung der schweren Materie gerechtfertigt? Keineswegs.

Zuerst die fiktiven Ätherspannungen, die Gravitationsspannungen des äußeren Feldes. Diese fallen, wie wir sehen werden, aus den Bewegungsgleichungen aus, sie sind also *keine* elastischen Spannungen, und der Newtonsche Standpunkt wäre gerechtfertigt. In der Tat verlangt die Form unseres Trägheitsgesetzes (die geodätischen Differentialgleichungen) für den Massenpunkt, wie wir sehen werden, den Tensor der inkohärenten Massenströmung (§ 22).

Dabei ist nun etwas vernachlässigt: nämlich das Eigenfeld des Massenpunktes. Dies tun wir ja gewöhnlich bei der Einbringung eines Probekörpers in ein äußeres Feld. Wollte man aber dieses Eigenfeld mitberücksichtigen, so ist sofort klar, daß es dann irgendwelcher Kohäsionsspannungen im Probekörper bedarf, um ihn entgegen der Wirkung des Eigenfeldes zusammenzuhalten. Diese Spannungen sind *elastischer* Natur, und es kann daher der inkohärente Tensor nicht mehr gelten (Näheres Kapitel VI).

Wir werden aber diese Spannungen, die zweiter Ordnung sind, im folgenden vernachlässigen und wollen als Tensor der Materie

$$T^{(ik)} = -\varepsilon \frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}$$

ansetzen, d. h. wir vernachlässigen bei der Betrachtung eines Volumelementes den Einfluß des Eigenfeldes.

Mithin haben wir eine erste Annäherung an den Newtonschen Standpunkt vollzogen. Wir haben den starren Körper adoptiert.

Aber noch sind Unterschiede zurückgeblieben, die gewissen Effekte zweiter Ordnung, durch die Minkowski und Newton sich unterscheiden. Wir wissen, daß Minkowskische und Newtonsche Mechanik sich exakt nur für den Fall der relativen Ruhe decken.

Wenn wir also die Poissonsche Theorie exakt wiederfinden wollen, müssen wir die betrachtete Stelle der Materie als ruhend annehmen. Bei ihrer Kleinheit können wir dann auch die Einwirkung des Eigenfeldes vernachlässigen und finden so noch einmal eine Rechtfertigung für die Annahme des starren Tensors.

Wir gehen nun an diese Aufgabe, die das Analogon zu unserem Vorgange bei den Keplerschen Gesetzen ist, die wir ja auch exakt als Effekte erster Ordnung fanden.

18. Das zugrundegelegte Bogengesetz und seine Extremalen.

Das allgemeine statische Feld Newtons ist frei von t und isotrop. Mithin haben wir

$$(7) \qquad -ds^2 = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} g_{\lambda\mu}(x_1\,x_2\,x_3)\,dx_\lambda\,dx_\mu \quad - g_{44}(x_1\,x_2\,x_3)\,dt^2,$$

Hierin sind die $x_1\,x_2\,x_3$ irgendwelche Lagrangesche generalisierte Koordinaten. Wenn das Bezugssystem *berechtigt* ist, so muß sein

$$g = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & 0 \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & 0 \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -g_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \cdot (-c^2) = -a \cdot c^2.$$

Hierin sind die $a_{\lambda\mu}$ die Koeffizienten von

$$d\bar{s}^2 = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} a_{\lambda\mu}\,dx_\lambda\,dx_\mu = dx^2 + dy^2 + dz^2$$

dem dreidimensionalen Bogengesetze Newton-Lagranges, wie es z. B. im Ausdrucke der kinetischen Energie

$$2T = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} a_{\lambda\mu}\,\frac{dx_\lambda}{du}\,\frac{dx_\mu}{du}$$

bei Lagrange auftritt. u ist hierbei wieder s/c, die Newtonsche Zeit, da die Materie nach Voraussetzung ruht.

Zufolge eben dieser Voraussetzung ist

$$\frac{dx_1}{ds} = \frac{dx_2}{ds} = \frac{dx_3}{ds} = 0,$$

also

$$-1 \equiv \sum_{\lambda,\mu} g_{\lambda\mu} \frac{dx_\lambda}{ds} \frac{dx_\mu}{ds} - g_{44} \left(\frac{dt}{ds}\right)^2 = -g_{44} \left(\frac{dt}{ds}\right)^2,$$

woraus

$$\frac{dt}{ds} = \frac{1}{\sqrt{g_{44}}}$$

folgt.

Die Extremalen liefern mit Benutzung dieses Wertes

$$\frac{d}{ds}\left(\sum_{\mu=1}^{3} g_{\lambda\mu} \frac{dx_\mu}{ds}\right) + \frac{1}{2} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\lambda} \cdot \frac{1}{g_{44}} = 0, \qquad \lambda = 1,2,3$$

$$\frac{d}{ds}\left(g_{44} \frac{dt}{ds}\right) \qquad\qquad = 0.$$

Die vierte Gleichung zeigt uns, daß die von uns angenommene Ruhe nicht zeitlich andauern kann, da sie mit dem obigen Werte von dt/ds nicht verträglich ist. Wir müssen uns daher auf den speziellen Fall der momentanen Ruhe beschränken und deuten dies an, indem wir die Koordinaten stricheln. Ein solcher spezieller Fall der momentanen Ruhe im Schwerefelde ist z. B. der Umkehrpunkt eines aufwärts geworfenen Steines.

Wir haben also die drei Gleichungen, bei Einführung von $u = \frac{s}{c}$

$$\frac{d}{du}\left(\sum_{\mu} g_{\lambda\mu}' \frac{dx_\mu'}{du}\right) + \frac{1}{2} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\lambda'} \cdot \frac{c^2}{g_{44}'} = 0 \qquad \lambda = 1,2,3.$$

Bei Durchführung der Differentiation und Berücksichtigung von

$$\frac{dx_1'}{ds} = \frac{dx_2'}{ds} = \frac{dx_3'}{ds} = 0$$

kommt

$$\sum_{\mu=1}^{3} g_{\lambda\mu}' \frac{d x_\mu^{2\prime}}{du^2} + \frac{1}{2} \frac{c^2}{g_{44}'} \cdot \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\lambda'} = 0 \qquad \lambda = 1,2,3.$$

Die Auflösung dieser drei Gleichungen nach den drei Unbekannten $\frac{d^2 x_\mu'}{du^2}$ liefert

$$\frac{d^2 x_\lambda'}{d u^2} + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} \frac{c^2}{g_{44}'} = 0 \qquad \lambda = 1,2,3.$$

Hierin sind die $g^{(\lambda\mu)}$ die zu $g_{\lambda\mu}$ adjungierten Unterdeterminanten von g, gebrochen durch g.

In Newtonscher Ausdrucksweise haben wir mithin für die Feldstärke der Gravitation die Komponenten

$$(8) \qquad X'^{(\lambda)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} \frac{c^2}{g_{44}'} \qquad \lambda = 1,2,3.$$

17. Anwendung der Poissonschen Gleichung.

Wir können jetzt die Poissonsche Gleichung anwenden, denn die unmittelbare Umgebung der betrachteten Stelle der Materie ruht. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß wir mit Gauss die Divergenz der Feldstärke zu bilden haben, jedoch in generalisierten Koordinaten. Man findet für solche Koordinaten, für die also

$$d\sigma^2 = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} a_{\lambda\mu}\, dx_\lambda\, dx_\mu$$

leicht die transformierte Form der Divergenzbeziehung für einen Vektor, wie es die Feldstärke ist. Es kommt

$$\operatorname{div} X = \frac{1}{\sqrt{a}} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_1} (\sqrt{a}\, X^{(1)}) + \frac{\partial}{\partial x_2} (\sqrt{a}\, X^{(2)}) + \frac{\partial}{\partial x_3} (\sqrt{a}\, X^{(3)}) \right\}.$$

Dies angewendet, ergibt zufolge (8)

$$\operatorname{div} X' = \frac{c^2}{g_{44}'} \left\{ \sum_{\lambda=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_\lambda'} \left(\sum_{\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} \right] \right) + \right.$$
$$\left. \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} \cdot \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\lambda'} \cdot \frac{1}{g_{44}'} - \frac{1}{2a'} \sum_{\lambda=1}^{3} \frac{\partial a'}{\partial x_\lambda'} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} \right\}$$
$$= -4\pi k \mu .$$

Hier kann man zufolge der Invarianzbeziehung $g' = -a' c^2$ substituieren und hat schließlich, indem man noch $\mu = \frac{\varrho}{c^2}$ setzt

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} &\sum_{\lambda=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_\lambda'} \left(\sum_{\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} \right] \right) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} \cdot \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\lambda'} \cdot \frac{1}{g_{44}'} \\ &- \frac{1}{2g'} \sum_{\lambda=1}^{3} \frac{\partial g'}{\partial x_\lambda'} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{3} g'^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}'}{\partial x_\mu'} = -\frac{4\pi k}{c^4} \varepsilon g_{44}' . \end{aligned} \right.$$

18. Einführung der Differentialinvariantentheorie.

Bevor wir weitergehen, bedarf es der Einführung einer neuen Vektoranalysis.

In der alten Mechanik verwendet man dreidimensionale Vektoren, d. h. Größen, denen unabhängig von den Koordinaten für die

$$ds^2 = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} a_{\lambda\mu}\, dx_\lambda\, dx_\mu = dx^2 + dy^2 + dz^2$$

sei, eine Bedeutung zukommt. Ein solcher Vektor war z. B. die Kraft

$$X^{(1)}\ X^{(2)}\ X^{(3)}$$

vorhin; wie immer wir auch die Koordinaten definieren, ob sie kartesische oder generalisierte seien, immer repräsentiert $X^{(1)}\,X^{(2)}\,X^{(3)}$ dieselbe Strecke nach Richtung und Größe. Man sagt: X muß sich wie die Koordinatendifferentiale transformieren. Also in neuen Koordinaten $x_1'\ x_2'\ x_3'$ hat man

$$X'^{(1)} = \sum_{\lambda=1}^{3} X^{(\lambda)} \frac{\partial x_1'}{\partial x_\lambda} \quad \text{usw.}$$

Nur Vektoren (Tensoren) haben eine physikalische Bedeutung, unabhängig vom Koordinatensystem.

Minkowski hat vierdimensionale Vektoren eingeführt. Bei ihm sind ja Raum und Zeit in einer Art Union verbunden, für die ebenfalls ein

$$-ds^2 = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} a_{\lambda\mu}\, dx_\lambda\, dx_\mu - c^2 dt^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2$$

gilt. Dieses Gesetz sagt aus, daß nur solche Koordinatentransformationen zulässig sind, die das ds^2 erhalten. Hierbei sind außer den gewöhnlichen Raumtransformationen auch Raumzeittransformationen zugelassen, deren physikalische Bedeutung eine kinematische ist, nämlich des Übergangs zu einem relativ gleichförmig bewegten System (Lorentztransformation).

Was bedeutet nun diese Erhaltung des ds^2? Offenbar die Beibehaltung des grundlegenden Trägheitsgesetzes und der damit zusammenhängenden Lichtausbreitungsgesetze bei allen irgendwie möglichen Auffassungen von Raum, Zeit und Bewegungszustand.

In diesem Sinne ist diese Kovarianz auch für das verallgemeinerte ds^2 zu fordern. Denn das Trägheitsgesetz ist das Fundament aller Mechanik und Physik, auf dem erst das übrige Gebäude errichtet wird. Die Unverrückbarkeit dieses Fundamentes, das eben ist die allgemeine Einsteinsche Kovarianz.

Diese Kovarianz führt auf die Einführung der Differentialinvarianten. Ein Vektor $A^{(1)}\,A^{(2)}\,A^{(3)}\,A^{(4)}$ ist dann beim Übergang zu neuen Koordinaten x' charakterisiert durch die Beziehungen

$$A'^{(i)} = \sum_{k=1}^{4} A^{(k)} \frac{\partial x_i'}{\partial x_k} \qquad i = 1,2,3,4$$

(Kontravariante 1. Ordnung). Analog definiert man Kontra- und Kovarianten höherer Ordnung.

Die Veränderlichkeit der Maßstäbe von Punkt zu Punkt bringt es mit sich, daß die Komponenten eines Vektors sich ändern, erstens infolge der Änderung des Vektors selbst, zweitens infolge der Veränderung der Maßstäbe. Nur die erste Änderung ist offenbar vektorieller Natur. In den Differentialquotienten $\partial A/\partial x$ stecken aber beide; die letztere muß daher eliminiert werden. Dies geschieht mit Hilfe einer neuen Art Differentialrechnung, dem absoluten Differentialkalkül von Ricci und Levi-Civita, der den gewöhnlichen Differentialquotienten Zusatzglieder anfügt, die von der Veränderlichkeit der Maßstäbe herrühren. Sie enthalten die sogenannten Dreiindizessymbole Christoffels zweiter Art, nämlich

$$\left\{\begin{matrix} ik \\ h \end{matrix}\right\} = \sum_{j=1}^{4} g^{(hj)} \left[\begin{matrix} ik \\ j \end{matrix}\right] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{4} g^{(hj)} \left(\frac{\partial g_{ij}}{\partial x_k} + \frac{\partial g_{kj}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_j}\right).$$

Sie selbst sind nicht vektoriell, wohl aber sind es die aus ihnen gebildeten Vierindizessymbole zweiter Art

$$\left\{hi, rs\right\} = \frac{\partial \left\{\begin{matrix} hr \\ i \end{matrix}\right\}}{\partial x_s} - \frac{\partial \left\{\begin{matrix} hs \\ i \end{matrix}\right\}}{\partial x_r} + \sum_{p=1}^{4} \left(\left\{\begin{matrix} hr \\ p \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} ps \\ i \end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix} hs \\ p \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} pr \\ i \end{matrix}\right\}\right).$$

Insbesondere sind die von Einstein hieraus gebildeten Größen[1])

1) A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. 49. p. 769. 1916, wo man Näheres über den absoluten Kalkül findet. Einstein bezeichnet K_{hi} mit $-B_{hj}$.

$$K_{hi} = \sum_{q=1}^{4} \left\{ hq, iq \right\}$$

Kovarianten zweiter Ordnung.

19. Anwendung.

Wir berechnen für ein Bogenelement

$$-ds^2 = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} g_{\lambda\mu}(x_1 x_2 x_3)\, dx_\lambda\, dx_\mu - g_{44}(x_1 x_2 x_3)\, dt^2$$

den Wert von

$$K_{44} = \sum_{q=1}^{4} \left\{ 4q, 4q \right\},$$

wofür man zufolge der Eigenschaften der Vierindizessymbole auch schreiben kann

$$K_{44} = \sum_{\lambda=1}^{3} \left\{ 4\lambda, 4\lambda \right\} = \sum_{\lambda=1}^{3} \left(\frac{\partial \left\{ \begin{matrix} 44 \\ \lambda \end{matrix} \right\}}{\partial x_\lambda} - \frac{\partial \left\{ \begin{matrix} 4\lambda \\ \lambda \end{matrix} \right\}}{\partial x_4} + \sum_{p=1}^{4} \left\{ \begin{matrix} 44 \\ p \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} p\lambda \\ \lambda \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} 4\lambda \\ p \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} p4 \\ \lambda \end{matrix} \right\} \right)$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{3} \frac{\partial \left\{ \begin{matrix} 44 \\ \lambda \end{matrix} \right\}}{\partial x_\lambda} + \sum_{\lambda=1}^{3} \sum_{p=1}^{4} \left(\left\{ \begin{matrix} 44 \\ \mu \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \mu\lambda \\ \lambda \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} 4\lambda \\ 4 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 44 \\ \lambda \end{matrix} \right\} \right).$$

Es ist (man hat ja $-g_{44}$ als Koeffizienten zu nehmen)

$$\left\{ \begin{matrix} 44 \\ \lambda \end{matrix} \right\} = \sum_{\mu=1}^{3} g^{(\lambda\mu)} \left[+ \frac{1}{2} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\mu} \right],$$

$$\left\{ \begin{matrix} \mu\lambda \\ \lambda \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\nu=1}^{3} g^{(\lambda\nu)} \frac{\partial g_{\lambda\nu}}{\partial x_\mu} = \frac{1}{2g} \frac{\partial g}{\partial x_\mu} - \frac{1}{2 g_{44}} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\mu},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 4\lambda \\ 4 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2 g_{44}} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\lambda},$$

mithin

$$-K_{44} = \sum_{\lambda,\mu=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_\lambda} \left(g^{(\lambda\mu)} \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\mu} \right] \right) + \frac{1}{2 g_{44}} \sum_{\lambda,\mu} g^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\mu}$$

$$- \frac{1}{4} \sum_{\lambda,\mu} g^{(\lambda\mu)} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_\mu} \cdot \frac{1}{y} \frac{\partial g}{\partial x_\lambda}.$$

Wenn wir damit die Poissonsche Gleichung (9) vergleichen, so ist die linke Seite genau $-K_{44}'$, mithin

$$K_{44}' = \frac{4\pi k}{c^4} g_{44}' \varepsilon.$$

Bedenken wir noch, daß der Tensor des starren Körpers

$$T^{(ik)} = -\varepsilon \frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}$$

sich in unserem speziellen Falle auf das eine Glied

$$T'^{(44)} = -\varepsilon \cdot \frac{1}{g_{44}'}$$

reduziert, also

$$T_{44}' = -\varepsilon g_{44}'$$

ist, so haben wir gefunden

(9a) $$K_{44}' = -\frac{\varkappa}{2} T_{44}'.$$

Hierin ist gesetzt

$$\varkappa = \frac{8\pi k}{c^4}.$$

20. Ableitung der Einsteinschen Gleichungen aus der Poissonschen Gleichung.

Die Beziehung (9a) ist der kovariante Ausdruck der Poissonschen Gleichung für den speziellen Fall, daß der Tensor der Materie den Newtonschen starren Körper entspricht, sich also im Falle der Ruhe auf das einzige von Null verschiedene Glied $T'^{(44)}$ reduziert. Diese Eigenschaft des Tensors kann auch folgendermaßen zum Ausdruck gebracht werden. Sei

$$T = \sum_{i,k=1}^{4} g_{ik} T^{(ik)} = -\sum_{i,k=1}^{4} g_{ik} \cdot \varepsilon \frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} = \varepsilon,$$

denn es besteht die Beziehung

$$-ds^2 = \sum_{i,k=1}^{4} g_{ik} dx_i dx_k,$$

so ist

$$T'^{(44)} = -\varepsilon \cdot \frac{1}{g'_{44}} = T g'^{(44)}, \quad T'^{(\lambda\mu)} = T'^{(\lambda 4)} = 0 \quad \lambda, \mu = 1,2,3.$$

Mithin wird

$$S^{(ik)} = -g^{(ik)} T + T^{(ik)} = -\left(g^{(ik)} + \frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}\right)\varepsilon$$

ein Tensor, dessen Komponente im Falle der Ruhe verschwindet (es ist ja $g^{(44)} = -1/g_{44}$).

Kehren wir zur kovarianten Form der Poissonschen Gleichung

(9a) $$K_{44}' = -\frac{\varkappa}{2} T_{44}'$$

zurück. Diese Form ist, da wir ein *berechtigtes* Bezugssystem haben und die Materie ruht, mithin die Effekte zweiter Ordnung wegfallen, die exakte Form, genau so wie wir die exakte Form der Keplerschen Gleichungen bei Weglassung der Effekte zweiter Ordnung fanden.

Welches ist nun aber die Form der Poissonschen Gleichung bzw. der ihr entsprechenden Relationen, wenn die Materie nicht ruht? Die Beziehung (9a) ist ja offenbar spezialisiert für ein Koordinatensystem mit einer besonderen Orientierung der Zeitkoordinate x'_4, eben für Ruhe. Gehen wir zu einem anderen Bezugssystem über, etwa den ungestrichelten x, so erhalten wir

$$\sum_{h,i=1}^{4} K_{hi} \frac{\partial x_h}{\partial x_4'} \frac{\partial x_i}{\partial x_4'} = -\frac{\varkappa}{2} \sum_{h,i=1}^{4} T_{hi} \frac{\partial x_h}{\partial x_4'} \frac{\partial x_i}{\partial x_4'},$$

denn die Relation (9a) muß ja vektoriell sein. Da nun dieses ungestrichelte Bezugssystem, in welchem die Materie nicht mehr ruht, willkürlich ist, insofern die absolute Translationsgeschwindigkeit der Materie willkürlich ist, so folgt, daß

$$\sum_{h,i=1}^{4} \left(K_{hi} + \frac{\varkappa}{2} T_{hi} \right) \frac{\partial x_h}{\partial x_4'} \frac{\partial x_i}{\partial x_4'} = 0$$

unabhängig von den Werten $\partial x / \partial x'_4$ befriedigt sein muß, wofern nur die Nebenbedingung berücksichtigt wird

$$S_{44} = \sum_{h,i}^{4} S_{hi} \frac{\partial x_h}{\partial x_4'} \frac{\partial x_i}{\partial x_4} = 0$$

die für den Tensor T_{hi} besteht. Das heißt aber

$$K_{hi} = -\frac{\varkappa}{2} T_{hi} + \lambda (T_{hi} - g_{hi} T), \qquad h,i = 1,2,3,4 \tag{9b}$$

wo λ eine noch zu bestimmende Konstante (Lagrangescher Multiplikator) ist.

21. Bestimmung des Multiplikators aus dem Impulsenergiesatz.

Analog wie die Größe T gibt es auch eine Größe

$$K = \sum_{h,i=1}^{4} g^{(hi)} K_{hi}$$

Man definiert nun mit deren Hilfe folgende Größen

$$G_{hi} = \tfrac{1}{2} g_{hi} K - K_{hi} \qquad h,i = 1,2,3,4.$$

Ausgeschrieben lauten diese

$$G_{hi} = \tfrac{1}{2} g_{hi} \cdot \sum_{l,m=1}^{4} g^{(lm)} K_{lm} - K_{hi}$$

Hierbei ist

$$K_{hi} = \sum_{p=1}^{4} \left\{ hp, ip \right\} = \sum_{p,q=1}^{4} g^{(pq)} (hp, iq)$$

worin

$$(hp, iq) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{hq}}{\partial x_p \partial x_i} + \frac{\partial^2 g_{pi}}{\partial x_h \partial x_q} - \frac{\partial^2 g_{hi}}{\partial x_p \partial x_q} - \frac{\partial^2 g_{pq}}{\partial x_h \partial x_i} \right) + \sum_{r,s=1}^{4} g^{(rs)} \left(\begin{bmatrix} hq \\ r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} pi \\ s \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} hi \\ r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} pq \\ s \end{bmatrix} \right)$$

das Vierindizessymbol erster Art (Riemannsymbol) ist, das bekanntlich durchwegs im euklidischen Raume verschwinden muß.

Diese Riemannsymbole haben gewisse symmetrische und zyklische Eigenschaften; so ist beispielsweise die Relation

$$K_{hi} = K_{ih}$$

eine Folge derselben. Eine uns hier interessierende Relation ist die folgende

$$(hi, kl)_{|m} + (hi, lm)_{|k} + (hi, mk)_{|l} = 0.$$

Hierin bedeutet

$$(hi, kl)_{|m} = \frac{\partial}{\partial x_m} (hi, kl) - \sum_{r=1}^{4} \left\{ \begin{matrix} hm \\ r \end{matrix} \right\} (ri, kl) - \sum_{r=1}^{4} \left\{ \begin{matrix} im \\ r \end{matrix} \right\} (hr, kl) - \sum_{r=1}^{4} \left\{ \begin{matrix} km \\ r \end{matrix} \right\} (hi, rl) - \sum_{r=1}^{4} \left\{ \begin{matrix} lm \\ r \end{matrix} \right\} (hi, kr)$$

den kovarianten Differentialquotienten von (hi, kl) nach x_m. Aus dieser Relation leitet man leicht ab, daß die wichtige Identität

$$\sum_{r,s=1}^{4} g^{(rs)} G_{ir|s} = 0 \tag{10}$$

besteht. Diese Identität hat die Form der Tensordivergenz, die den Impulsenergiesatz charakterisiert. Nämlich, es lautete dieser bei Minkowski z. B. für einen Tensor T_{ik}

$$\frac{\partial T_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial T_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial T_{13}}{\partial x_3} + \frac{\partial T_{14}}{\partial x_4} = 0 \quad \text{usw.}$$

Hier treten an Stelle der gewöhnlichen Differentialquotienten kovariante Differentiationen, so daß die Form der Tensordivergenz jetzt

$$\sum_{r,s=1}^{4} g^{(rs)} T_{ir/s} \qquad i = 1,2,3,4$$

wird. Hierfür kann man bei Einführung des kontravarianten Tensors

$$T^{(ik)} = \sum_{l,m=1}^{4} g^{(il)} g^{(km)} T_{(lm)}$$

auch schreiben:

$$T_{/_1}{}^{(11)} + T_{/_2}{}^{(12)} + T_{/_3}{}^{(13)} + T_{/_4}{}^{(14)}$$

wobei z. B.

$$T_{/_2}{}^{(12)} = \frac{\partial T^{(12)}}{\partial x_2} + \sum_{r=1}^{4} \left\{ \begin{matrix} 2\,r \\ 1 \end{matrix} \right\} T^{(r2)} + \sum_{r=1}^{4} \left\{ \begin{matrix} 2\,r \\ 2 \end{matrix} \right\} T^{(1r)}$$

bedeutet.

Der Impulsenergiesatz, d. h die Beziehung

$$\sum_{r,s=1}^{4} g^{(rs)} T_{ir/s} = 0 \qquad i = 1,2,3,4$$

die der *vollständige* Tensor der Materie befriedigt, ist bekanntlich das Seitenstück der Minkowskischen Mechanik zu den Newtonschen Bewegungsgleichungen oder, besser gesagt, den Bewegungsgleichungen der Cauchy-Poissonschen Elastizitätstheorie. Ist nun unser Tensor

$$T^{(ik)} = -\varepsilon \frac{dx_i}{ds} \frac{dx_k}{ds}$$

ein vollständiger Tensor? Keineswegs. Wir wissen bereits, daß im Schwerefeld elastische Spannungen auftreten, während der obige Tensor nur scheinbare Lorentzspannungen enthält. Aber wir wissen auch, daß wir berechtigt waren, bei der Ableitung der Poissonschen Gleichung (9a) von diesen Spannungen abzusehen. Die Form des Endresultates (9b) wird durch diese Vernachlässigung nicht berührt, nur müssen wir jetzt unter T einen vervollständigten Tensor verstehen, der also die Relationen des Impulsenergiesatzes

$$\sum_{r,s} g^{(rs)} T_{ir/s} = 0 \qquad i = 1,2,3,4 \tag{11}$$

erfüllt.

Ist dies der Fall, dann haben wir in (10) und (11) das Mittel zur Bestimmung der Konstanten.

Hierzu schreiben wir (9b) in der Form:

$$K_{hi} = \left(-\frac{\varkappa}{2} + \lambda\right) T_{hi} - \lambda g_{hi} T.$$

Hieraus folgt

$$K = \left(-\frac{\varkappa}{2} \cdot 3\lambda\right) T,$$

also

$$K_{hi} - \frac{2\lambda}{\varkappa + 6\lambda} g_{hi} K = \left(-\frac{\varkappa}{2} + \lambda\right) T_{hi},$$

oder

$$\left(\frac{1}{2} - \frac{2\lambda}{\varkappa + 6\lambda}\right) g_{hi} K = \left(-\frac{\varkappa}{2} + \lambda\right) T_{hi} + G_{hi}.$$

Vermöge (10) und (11) befriedigt die rechte Seite identisch eine Relation von der Form des Impulsenergiesatzes. Dies ergibt für die linke Seite die Bedingung

$$\left(\frac{1}{2} - \frac{2\lambda}{\varkappa + 6\lambda}\right) K_h \equiv 0,$$

Das ist aber nur möglich, wenn

$$\frac{1}{2} - \frac{2\lambda}{\varkappa + 6\lambda} = 0,$$

oder

$$\lambda = -\frac{\varkappa}{2},$$

woraus folgt

(9c) $$G_{hi} = \varkappa T_{hi}.$$

Dies ist die endgültige Form der Relationen, deren Spezialfall die Poissonsche Gleichung ist. Hierbei bedeutet

$$\varkappa = \frac{8\pi k}{c^4}.$$

22. Diskussion der Einsteinschen Gleichungen.

Die gefundenen Einsteinschen Gleichungen (9c) gelten vermöge ihrer Ableitung nur für ein Poissonsches, d. h. statisches Schwerefeld; aber wir haben ja voraussetzungsgemäß unsere Betrachtungen auf stationäre Felder beschränkt. Die Gravitation sollte durchaus stationären Charakter haben. Wollten wir Wellen zulassen, so ist zumindest zu bezweifeln, ob die Gleichungen (9c) ausreichen.

Indem wir die Beschränkung auf stationäre Felder aufrechterhalten, gehen wir zur Diskussion der Gleichungen über. Zunächst stellen wir fest, daß die G_{ik} scheinbare, aber auch nur scheinbare „Gravitationsspannungen", nämlich jene fiktiven Ätherspannungen darstellen.[1]) Denn aus dem Impulsenergiesatz fallen sie aus, wie man sofort sieht, indem man von beiden Seiten die Tensordivergenz nimmt

$$\sum_{r,s} g^{(rs)} G_{ir/s} = \varkappa \sum_{r,s} g^{(rs)} T_{ir/s} \qquad i = 1, 2, 3, 4.$$

Die linke Seite ist identisch Null. So erhält der Impulsenergiesatz die Form

$$\sum_{r,s=1} g^{(rs)} T_{ir/s} = 0$$

in der das Gravitationsfeld nur durch seinen Einfluß auf die Maßstäbe mitwirkt. Die Voraussage von § 6 ist also erfüllt: Es gibt keine Wechselwirkung zwischen Gravitation und anderen Energien. Die Bewegung im Schwerefelde, und nur diese, ist rein konservativ ($T_{ik} = 0$).

Daß (von der Eigengravitation abgesehen) im Probekörper, mit dem wir das Feld untersuchen, keinerlei elastische Spannungen herrschen, also der inkohärente Tensor gilt, läßt sich auch so zeigen:

Es gilt das Trägheitsgesetz, d. h.

$$\frac{d^2 x_i}{ds^2} + \sum_{l,m} \begin{Bmatrix} lm \\ i \end{Bmatrix} \frac{dx_l}{ds} \frac{dx_m}{ds} = 0 \qquad i = 1, 2, 3, 4.$$

Das ist völlig identisch mit der Aussage

$$\sum_{k=1}^{4} T^{(ik)}_{/k} = 0 \qquad i = 1, 2, 3, 4,$$

wofern

$$T^{(ik)} = -\varepsilon \frac{dx_i}{ds} \frac{dx_k}{ds}.$$

Denn

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{4} T^{(ik)}_{/k} &= \sum_k \frac{\partial T^{(ik)}}{\partial x_k} + \sum_{k,p} \begin{Bmatrix} kp \\ i \end{Bmatrix} T^{(pk)} + \sum_{k,p} \begin{Bmatrix} kp \\ k \end{Bmatrix} T^{(ip)} \\ &= -\frac{dx_i}{ds} \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\varepsilon \frac{dx_k}{ds} \right) + \sum_{k,p} \begin{Bmatrix} kp \\ k \end{Bmatrix} \frac{dx_p}{ds} \varepsilon \right] \\ &\quad - \varepsilon \sum_k \frac{dx_k}{ds} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{dx_i}{ds} \right) - \varepsilon \sum_{k,p} \begin{Bmatrix} kp \\ i \end{Bmatrix} \frac{dx_p}{ds} \frac{dx_k}{ds}. \end{aligned}$$

1) Einstein definiert als Gravitationsspannungen andere Größen, die nicht kovariant sind; vgl. z. B. A. Einstein, Über Gravitationswellen, Berl. Ber. 1918, p. 154.

Der Klammerausdruck der ersten Zeile ist aber nichts anderes als die Kontinuitätsgleichung, welche aussagt, daß Materie nicht plötzlich verschwinden oder entstehen kann. Denn

$$\mathrm{Div}\left(\varepsilon \frac{dx}{ds}\right) = \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\varepsilon \frac{dx_k}{ds}\right) + \sum_{k,p} \left\{\begin{matrix} k\,p \\ k \end{matrix}\right\} \varepsilon \frac{dx_p}{ds} = 0,$$

Daher bleibt nur die zweite Zeile, die man offenbar schreiben kann:

$$-\varepsilon\left(\frac{d^2 x_i}{ds^2} + \sum_{k,p} \left\{\begin{matrix} k\,p \\ i \end{matrix}\right\} \frac{dx_k}{ds}\frac{dx_p}{ds}\right),$$

womit der Beweis erbracht ist.

Die Voraussetzung war freilich, daß das Eigenfeld des Probekörpers oder bei räumlich ausgedehnter Materie, das Eigenfeld der betrachteten Stelle der Materie vernachlässigt werden kann. Sonst treten, wie wir sehen werden, elastische Spannungen hinzu, die zur Kompensation des Eigenfeldes nötig sind. Das bedeutet nun keineswegs, daß dieses Außenfeld nicht mehr konservativ ist. Sondern es ist dies bloß eine Berücksichtigung der Kohäsion der Materie. Die Rechnung muß ergeben, daß auch bei Berücksichtigung der Störung durch das Eigenfeld des Probekörpers alles so verläuft, als ob der Tensor $\varepsilon \frac{dx}{ds}\frac{dx}{ds}$, nur mit geändertem ε, für den Probekörper zugrunde liegt.

V. Das Innere der Materie.

Um nun einen Einblick in die erwähnten Spannungen im Inneren der Materie zu gewinnen, wenden wir uns im folgenden der Betrachtung einer isolierten homogenen Massenkugel zu, die im Gleichgewichte sein soll.

23. Das Außenfeld der homogenen ruhenden Kugel.

Für das Außenfeld dieser Kugel finden wir den bekannten Satz der Newtonschen Theorie wieder: Die homogene Kugel wirkt nach außen wie ein Massenpunkt im Zentrum mit der vereinigten Masse der Kugel.

Seien nämlich wieder wie in § 14 r, ϑ, φ Polarkoordinaten, dann wird wegen der allseitigen Symmetrie sowohl im Inneren als im Äußeren das Bogengesetz gelten müssen

$$(4) \qquad -ds^2 = g_1(r)\,dr^2 + r^2\,d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\,d\varphi^2 - g_4(r)\,dt^2.$$

Wir wollen vorläufig unsere Grundbedingung

$$g_1 g_4 = c^2$$

außer acht lassen: wir werden sie aus den Differentialgleichungen wieder finden.

Unsere Differentialgleichungen lauten nunmehr

$$G_{ik} = \varkappa T_{ik} ,$$

also im Außenraume

$$G_{ik} = 0 .$$

Es ist bequemer, die „gemischte" Form zu verwenden, das ist

$$G_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{4} g^{(kj)} G_{ji} .$$

Man findet[1])

$$\begin{cases} G_1^{(1)} = \frac{1}{r^2}\left(1 - \frac{1}{g_1}\right) - \frac{g_4'}{g_1 g_4}\frac{1}{r}, \\ G_2^{(2)} = \frac{g_1'}{2 g_1^2}\frac{1}{r} - \frac{g_4'}{2 g_1 g_4}\frac{1}{r} - \frac{g_4''}{2 g_1 g_4} + \frac{g_4'^2}{4 g_1 g_4^2} + \frac{g_4' g_1'}{4 g_1^2 g_4}, \\ G_3^{(3)} = G_2^{(2)}, \\ G_4^{(4)} = \frac{1}{r^2}\left(1 - \frac{1}{g_1}\right) + \frac{g_1'}{g_1^2}\frac{1}{r}, \end{cases}$$

Alle anderen $G_i^{(k)} \equiv 0$. Dabei sind die bekannten vier Identitäten (10) erfüllt, woraus folgt, daß z. B. $G_2^{(2)}$ als eine lineare Kombination von $G_1^{(1)}$ und $G_4^{(4)}$ bzw. deren Derivierten dargestellt werden kann.

Aus den unabhängigen Relationen

$$G_1^{(1)} = \frac{1}{r^2}\left(1 - \frac{1}{g_1}\right) - \frac{g_4'}{g_1 g_4}\frac{1}{r} = 0,$$

$$G_4^{(4)} = \frac{1}{r^2}\left(1 - \frac{1}{g_1}\right) - \frac{g_1'}{g_1^2}\frac{1}{r} = 0,$$

die außerhalb der Kugel gelten müssen, folgt daher zunächst

$$\frac{1}{g_1} = 1 - \frac{\text{const}}{r}.$$

Wir schreiben für die Konstante, die beim Massenpunkte den Wert

$$\frac{2 k m}{c^2}$$

hatte,

$$\frac{a^3}{R^3}.$$

1) Der Akzent bedeutet hier und im folgenden die Derivierte nach r.

Hier ist a der (Newtonsche) Radius der Kugel, R eine Größe die später erklärt werden wird. Mithin

$$\frac{1}{g_1} = 1 - \frac{a^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r} .$$

Dann folgt

$$g_4 = \text{const} \left(1 - \frac{a^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}\right) .$$

Wenn im unendlich Fernen g_4 den Wert c^2 haben soll, wie es selbstverständlich ist, haben wir

$$g_4 = c^2 \left(1 - \frac{a^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}\right) .$$

Wir haben mithin das Gesetz

$$g_1 g_4 = c^2$$

wiedergefunden und außerdem den eingangs erwähnten Newtonschen Lehrsatz: Eine homogene Kugel wirkt nach außen wie die vereinigte Masse im Mittelpunkte.

Denn wir haben genau die Form (6) des Massenpunktes für unser

$$-ds^2 - \frac{1}{1 - \frac{a^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}} dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta \, d\varphi^2 - c^2 \left(1 - \frac{a^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}\right) dt^2 .$$

24. Das Feld im Inneren der homogenen Kugel.

Beim Übergang zum Inneren der Kugel müssen wir zunächst den Tensor T untersuchen. Voraussetzung ist hierbei, daß die Kugel ruht. Dann nimmt unser Tensor $-\varepsilon \frac{dx}{ds} \frac{dx}{ds}$ die Form an

$$T^{(11)} = T^{(12)} = \ldots = T^{(34)} = 0, \quad T^{(44)} = -\varepsilon \cdot \frac{1}{g_4} .$$

Hiervon ist leicht zu zeigen, daß der Impulsenergiesatz nicht erfüllt ist, wie auch selbstverständlich, da zufolge (4) die Eigengravitation existiert, die nicht kompensiert ist.

Zu ihrer Kompensation ist also eine Erweiterung des Tensors durch *elastische* Spannungen erforderlich. Wir nehmen den einfachsten Fall eines isotropen, äußeren Druckes, p, welcher hierbei eine Funktion von r sein kann. Dann wissen

wir aus der Planck-Minkowskischen Mechanik, daß sich die Masse des betrachteten Körpers um den äußeren Druck vermindert. Nämlich die Dichte der Masse ist jetzt nicht mehr

$$\frac{\varepsilon}{c^2}$$

sondern

$$\frac{\eta}{c^2} = \frac{\varepsilon - p}{c^2}.$$

Wir schreiben den gemischten Tensor daher in der Form

$$T_1^{(1)} = T_2^{(2)} = T_3^{(3)} = p \qquad T_4^{(4)} = \varepsilon = \eta + p.$$

Der Impulsenergiesatz liefert nunmehr die Relation

$$p' - \frac{g_4'}{2g_4}\eta = 0. \tag{12}$$

Dies erinnert an die Gleichgewichtsbedingung der Hydrodynamik, wobei

$$\tfrac{1}{2}\ln g_4$$

die Rolle des Potentials der auf die Masseneinheit bezogenen Kräfte, η die Dichte repräsentiert.

Wir entnehmen hieraus, daß das Feld im Inneren von g_4 beherrscht wird.

Ferner haben wir die Gleichungen

$$\begin{cases} G_1^{(1)} = \dfrac{1}{r^2}\left(1 - \dfrac{1}{g_1}\right) - \dfrac{g_4'}{g_1 g_4}\dfrac{1}{r} = \varkappa T_1^{(1)} = \varkappa p \\ G_4^{(4)} = \dfrac{1}{r^2}\left(1 - \dfrac{1}{g_1}\right) - \dfrac{g_1'}{g_1^2}\dfrac{1}{r} = \varkappa T_4^{(4)} = \varkappa(\eta + p). \end{cases}$$

Hier ist

$$\eta = \varepsilon - p,$$

so daß wir

$$\varkappa(\eta + p) = \varkappa\varepsilon = \text{const} = \frac{3}{R^2}$$

schreiben können, d. h. wir setzen die Kugel als homogen voraus. Die Konstante $1/R^2$ wird sofort erklärt werden. Nunmehr kommt

$$\frac{1}{g_1} = 1 - \frac{r^2}{R^2} + \frac{\text{const}}{r}.$$

Da $r = 0$ im Integrationsgebiete, folgt aus der Endlichkeit von g_1, daß sein muß: const $= 0$, also

$$g_1 = \frac{1}{1 - r^2/R^2}.$$

Dies erreicht für $r = a$ den Wert

$$(g_1)_a = \frac{1}{1 - a^2/R^2},$$

während im Außenraume

$$g_1 = \frac{1}{1 - a^2/R^2 \frac{1}{r}}$$

denselben Wert

$$(g_1)_a = \frac{1}{1 - a^2/R^2}$$

liefert. Wir haben mithin, wie es sich von selbst versteht, stetigen Anschluß der Werte g_1 im Außen- und Innenraume, nicht aber der Werte dg_1/dr im Außen- und Innenraume. *Die Stetigkeit der ersten Derivierten ist für g_1 keineswegs zu postulieren*, was ja auch daraus hervorgeht, daß das einzige Argument hierfür die Stetigkeit des Feldes wäre, was nicht zutrifft, da für das Feld, wie wir vorhin sahen, nur g_4 maßgebend ist.

Verweilen wir einen Augenblick bei der Gestalt von g_1. Der raumartige Teil von (4) ist

$$d\sigma^2 = \frac{1}{1 - r^2/R^2} dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \, d\varphi^2 .$$

Man ersieht mit Hilfe der Transformation

$$r = R \sin \varrho ,$$

daß dies auf die Form

$$d\sigma^2 = R^2 d\varrho^2 + R^2 \sin^2 \varrho \, d\vartheta^2 + R^2 \sin^2 \varrho \sin^2 \vartheta \, d\varphi^2$$

gebracht werden kann. Dies ist aber die bekannte Form des Bogens für den sphärischen Raum. Man kann also sagen: Der Einfluß der Eigengravitation auf die räumliche Maßbestimmung innerhalb der Kugel beruht in dem Ersatz der euklidischen Geometrie durch die elliptische Geometrie. Der Krümmungsradius R ist dabei folgendermaßen gegeben: Für den Außenraum wirkt unsere Kugel wie ein Massenpunkt mit der Newtonschen Masse m

$$\frac{2km}{c^2} = \frac{a^3}{R^2} .$$

Denn wir haben ja bei Newton

$$p = \frac{s}{c^2} = \frac{3}{8\pi c^2 R^2} = \frac{3c^2}{8\pi k R^2}$$

also

$$m = \frac{4\pi}{8} a^3 \mu = \frac{c^2}{2k} \cdot \frac{a^3}{R^3}.$$

So rechtfertigen wir nachträglich die Wahl unserer Konstanten für das Außenfeld.

Das Eintreten der elliptischen Geometrie mit einem Krümmungsmaße

$$\frac{1}{R^2} = \frac{2km}{a^3 c^2}$$

(also in zweiter Ordnung) hat nun für die Gravitationstheorie die Beseitigung einer bekannten Schwierigkeit zur Folge.[1]) Nämlich es folgt hieraus, wenn dieses Resultat auf die gesamte Welt ausgedehnt wird, die Begrenztheit der Gesamtmasse der Welt. Bei unbegrenzter Erstreckung ins Unendliche würde die „Kohäsion" des Newtonschen Massensystems unverständlich (Seeliger 1896).

25. Die Grenzbedingungen.

Zur weiteren Integration, also Ermittlung von g_4, bedarf es der Angabe der Grenzbedingungen für das Feld. Denn dieses ist von g_4 bzw. g_4' abhängig.

Erste Annahme: *Stetiger Übergang von p (Schwarzschild).*

Wir machen mit Schwarzschild[2]) zunächst die Annahme des stetigen Überganges des Feldes. Also muß g_4' stetig übergehen und $p = 0$ in der Grenzfläche $r = a$ sein. Man findet:

$$(13\,a)\quad \begin{cases} g_1 = \dfrac{1}{1 - r^2/R^2}, \\ p = -\dfrac{3}{R^2 k} \dfrac{\sqrt{1 - r^2/R^2} - \sqrt{1 - a^2/R^2}}{3\sqrt{1 - a^2/R^2} - \sqrt{1 - r^2/R^2}}, \\ \eta = \dfrac{6}{R^2 k} \dfrac{\sqrt{1 - a^2/R^2}}{3\sqrt{1 - a^2/R^2} - \sqrt{1 - r^2/R^2}}, \\ g_4 = c^2 \left(\dfrac{3\sqrt{1 - a^2/R^2} - \sqrt{1 - r^2/R^2}}{2}\right)^2. \end{cases}$$

1) A. Einstein, Kosmologische Betrachtungen zur allgemeinen Relativitätstheorie. Berl. Ber. p. 142. 1917.

2) K. Schwarzschild, Über das Gravitationsfeld einer Kugel aus inkompressibler Flüssigkeit nach der Einsteinschen Theorie. Berl. Ber. p. 424. 1916.

p ist negativ, also Zugspannung. Dies entspricht nämlich dem Umstande, daß die Lichtgeschwindigkeit $\sqrt{g_4}$ (Schwarzschild nimmt irrtümlich hierfür $1/\sqrt{g_4}$) gegen das Zentrum zu sinkt, d. h. Anziehung zum Zentrum als Folge der Eigengravitation auftritt. Diese wird durch den erwähnten Zug kompensiert. Das Feld ist verhältnismäßig schwächer als im Außenraume.

Zweite Annahme: Konstanz von p (Einstein, Schrödinger).

Wir machen nun mit Einstein l. c., indem wir das dortige Zusatzglied zu den Feldgleichungen λg_{ik}

$$G_{ik} - \lambda g_{ik} = \varkappa T_{ik}$$

mit Schrödinger[1]) in den Tensor T_{ik} hinüberziehen, also als isotropen Druck deuten, die Annahme unstetigen Überganges, dafür

$$p = \text{const.}$$

Dann liefert der Impulsenergiesatz (12),

$$p' - \frac{g_4'}{2 g_4} \eta = 0$$

die Beziehung

$$g_4 = \text{const},$$

sofern nicht $\eta = 0$, was wir vorläufig ausschließen.

Es kommt

$$\text{(13b)} \qquad \begin{cases} g_1 = \dfrac{1}{1 - r^2/R^2}, \\ g_4 = c^2 \left(1 - \dfrac{a^2}{R^2}\right), \\ p = \dfrac{1}{\varkappa R^2}, \\ \eta = \dfrac{2}{\varkappa R^2}, \end{cases}$$

das von Einstein l. c. gegebene Lösungssystem. Da $g_4 = \text{const}$, herrscht im Inneren diesmal kein Feld.

Dritte Annahme: $\eta = 0$. Masse der isolierten Kugel Null.

Wir betrachten den bisher ausgeschlossenen Fall

$$\eta = 0 .$$

Dies bedeutet, *daß die Dichte der gesamten Trägheit der Kugel*

1) E. Schrödinger, Über ein Lösungssystem der allgemein kovarianten Gravitationsgleichungen. Physik. Zeitschr. 19. p. 20. 1918.

Null ist. Dies ist aber ein bekanntes Postulat der Relativitätstheorie. Die Trägheit ist ja definiert als Widerstand gegen eine äußere Kraft. Bei einem abgeschlossenen System, wie es unsere Kugel ist, liegt keine solche Kraft vor. Es muß daher auch dieser Widerstand verschwinden.

Die Lösung $\eta = 0$ ist also gerade diejenige, die durch die Relativitätstheorie für ein abgeschlossenes System gefordert wird. Bei Minkowski war dieses Postulat nicht erfüllt, da dort noch der Newtonsche Gesichtspunkt der Abstraktion von der Gravitation festgehalten wurde. Infolgedessen war Minkowskis System kein abgeschlossenes. Erst mit Berücksichtigung der Eigengravitation ist das System ein abgeschlossenes, und dann muß die Dichte der gesamten Trägheit $\eta = 0$ sein.

Wir erhalten

$$\text{(18c)} \qquad \begin{cases} g_1 = \dfrac{1}{1 - r^2/R^2}, \\ g_4 = c^2(1 - r^2/R^2), \\ p = \dfrac{3}{\varkappa R^2}, \\ \eta = \varepsilon - p = 0. \end{cases}$$

Wir bemerken, daß wieder die Beziehung

$$g_1 g_4 = c^2$$

erfüllt ist. D. h. wir haben ein berechtigtes Bezugssystem in Polarkoordinaten. Davon hätten wir umgekehrt ausgehen können und hätten so (18c) gefunden.

Für das Fernere verwerfen wir demgemäß die Schwarzschildsche Lösung (18a) und die Einsteinsche Lösung (18b).

26. Diskussion der gewählten Lösung. — Einiges aus der Theorie der Materie.

Wir bemerken, daß die Lichtgeschwindigkeit im Innenraume

$$g_4 = c^2\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$$

ist. D. h. sie nimmt von innen nach außen ab.

Im Außenraume nimmt sie, da

$$g_4 = c^2\left(1 - \frac{a^2}{R_2} \cdot \frac{1}{r}\right)$$

ist, wieder zu. Und zwar ist im Mittelpunkte $r = 0$

$$(g_4)_0 = c^2 .$$

Ebenso im Unendlichen $r = \infty$

$$(g_4)_\infty = c^2.$$

Dazwischen liegt das Minimum an der Grenzfläche $r = a$,

$$(g_4)_a = c^2\left(1 - \frac{a^2}{R^2}\right).$$

Der Übergang erfolgt unstetig in den ersten Derivierten.

$$\left(\frac{dg_4}{dr}\right)_{r=a-0} = -\frac{2a}{R^2}c^2,$$

$$\left(\frac{dg_4}{dr}\right)_{r=a+0} = \frac{a}{R^2}c^2.$$

Das Feld ist also innen doppelt so stark als außen und überdies entgegengesetzt gerichtet. *Wir haben eine Abstoßung vom Zentrum.* (Dementsprechend ist $p > 0$. Das heißt, wir haben Kohäsionsdruck.)

Dieses paradoxe Resultat ist nun gerade dasjenige, das eine bekannte Schwierigkeit der Gravitation aufhebt. Nämlich es hat bereits Maxwell darauf hingewiesen, daß die Ätherhypothese in der Gravitation auf Schwierigkeiten stößt, wenn die Gravitationskräfte durchaus auf nziehung beruhen. Die statische Äthertheorie muß nämlich von einer Deformation des Äthers ausgehen, wie wir dies ja getan haben. Die Deformationsenergie ist dann die Gravitationsenergie. Das heißt aber, die Gesamtenergie des Äthers muß zunehmen, wenn Materie eingebracht wird. Denn das Minimum der Energie entspricht dem stabilen Gleichgewichte, als welches doch offenbar der materielose Zustand zu gelten hat. Bei reinen Attraktionskräften ist das nun nicht der Fall. Die Energie wird im Gegenteil (durch das negative Vorzeichen der Attraktion) kleiner als im materielosen Zustande. Wenn man sie also nicht mit einer unendlich großen positiven Konstanten beschweren will, was dem Endlichkeitsaxiom unserer Weltanschauung widersprechen würde, bleibt nichts anderes übrig, als die Annahme, daß der materiefreie Äther nicht im stabilen Gleichgewicht wäre.[1])

Hier treten nun im Inneren abstoßende Kräfte auf. Hierdurch wird der Beitrag zur Energiedichte positiv. Die Energiedichte des Äthers müßte freilich erst definiert werden.

1) Vgl. W. Ritz, Die Gravitation, Scientia 5. p. 241. 1909.

Die fiktiven Spannungen wurden hierfür $G_i^{(4)}$ nahegelegt. Dem widerspricht deren Verschwinden im Außenraume, da doch nicht gut angenommen werden kann, daß dort keine Deformationsenergie herrscht.

Wenn wir auch die Ätherhypothese nicht weiter verfolgen, so behalten wir doch die Tatsache, daß die *Stabilität der Materie* gerade diese Umkehrung der Feldrichtung zu verlangen scheint. Es ist dies nämlich nichts anderes als das alte Dogma von der *Undurchdringlichkeit der Materie* cum grano salis genommen.

27. Schwere und träge Masse.

Wir sagten vorhin, daß p einen Kohäsionsdruck vorstelle. Es ist

$$p = \frac{3}{\varkappa R^2} = \varepsilon = \mu c^2 .$$

Woher kommt dieser Kohäsionsdruck? Und wie kommt es, daß wir dem Massenpunkt im Schwerefelde gleichwohl den Tensor

$$- \varepsilon \frac{dx_i}{ds} \frac{dx_k}{ds}$$

zuschreiben durften, ohne die Veränderung der Trägheit durch die inneren Spannungen in Rechnung zu ziehen?

Dies letztere zuerst rechtfertigend, weisen wir darauf hin, daß

$$p = \frac{3}{\varkappa R^2}$$

ist, also vernachlässigt werden kann mit $1/R^2$, d. h. der Einwirkung des Eigenfeldes auf die Umgebung. Nur zur Kompensation des Eigenfeldes wurde ja der Kohäsionsdruck benötigt.

Aber genau genommen ist er immer da; er ist nämlich unlösbar mit schwerer Masse verknüpft. Denn

$$p = \mu c^2 .$$

Sowie wir dem Massenpunkt eine Masse zuerkennen, haben wir gemäß obiger Relation den unzertrennlichen Begleiter p. Hiermit erkennen wir, daß der Kohäsionsdruck auf nichts weiter zurückgeführt werden kann, daß er als eine primäre Tatsache ebenso wie die Masse aufgefaßt werden muß.

Wie sich, exakt gesprochen, Eigenfeld und äußeres Feld superponieren, so daß dann angenähert

$$-\varepsilon_1 \frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} \qquad (\varepsilon_1 \gtrless \varepsilon)$$

für den Massenpunkt gelten wird, muß die Rechnung zeigen, die aber sehr kompliziert ausfällt, selbst wenn man das einfachste äußere Feld, das homogene Feld, nimmt.

Nehmen wir immerhin jetzt $1/R^2$ als zu vernachlässigend an, so verbleibt der Tensor

$$-\varepsilon \frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}$$

und es zeigt sich, daß

$$\mu = \frac{\varepsilon}{c^2}$$

die Rolle der schweren Massendichte spielt und gleichzeitig die der Trägheitsdichte. Bei der Betrachtung der Bewegung im Schwerefelde fällt ε in den geodätischen Differentialgleichungen überhaupt aus. Die alte Galileische Erfahrung von der uniformen Fallbeschleunigung ist gerechtfertigt.

Kommt eine äußere Kraft hinzu, so spielt ε/c^2 die Rolle der Trägheitsdichte. Warum ist hier die Trägheit nicht Null wie vorhin?

Für ein abgeschlossenes System hatten wir die Gesamtträgheit Null. Ist das System nicht abgeschlosen, so können wir die Eigengravitation entweder vernachlässigen — dann haben wir einfach ε/c^2 als träge Dichte — oder mitberücksichtigen. Im letzteren Falle ist nun der Impulsenergiesatz nicht mehr für Ruhe erfüllt, es kommen vielmehr die von den

$$\frac{dx_1}{ds}\frac{dx_2}{ds}\frac{dx_3}{ds}$$

herrührenden Trägheitsglieder hinzu. Diese liefern einen Beitrag zur Trägheit, und der Koeffizient ε/c^2 der Beschleunigung gilt als träge Masse im Newtonschen Sinne. Der Einfluß des Kohäsionsdruckes, der sich gegen die Eigengravitation hebt, fällt aus. Darum macht sich *anders als in der Planck-Minkowskischen Dynamik* der Kohäsionsdruck nicht im Gesamtresultat geltend.

28. Die Massenschale.

Wir schließen dieses Kapitel mit einer Betrachtung der Massenschale. Es sei nämlich die homogene Massendichte

$$\mu = \frac{\varepsilon}{c^2}$$

nicht mehr über die Vollkugel

$$0 \leqq r \leqq a$$

ausgebreitet, sondern nur über die Schale,

$$0 < b \leqq r \leqq a.$$

Der einzige Unterschied gegen früher ist, daß jetzt in der Materie

$$\frac{1}{g_1} = 1 - \frac{r^2}{R^2} + \frac{\text{const}}{r} \qquad b \leqq r \leqq a$$

genommen werden kann. Für den Innenraum $0 \leqq r \leqq b$ haben wir

$$\frac{1}{g_1} = 1 + \frac{\text{const}}{r}$$

und hier muß wieder die Konstante verschwinden; also

$$g_1 = 1 \qquad \text{für } 0 \leqq r \leqq b.$$

Andererseits ist

$$\frac{1}{g_1} = 1 - \frac{2km}{c^2} \cdot \frac{1}{r} \qquad \text{für } a \leqq r < \infty,$$

da aber jetzt

$$\frac{2km}{c^2} = \frac{8\pi k}{3c^4} \varepsilon (a^3 - b^3) = \frac{\varkappa \varepsilon}{3} (a^3 - b^3),$$

folgt bei stetigem Anschluß der g_1-Werte für $r = b$ bzw. $r = a$ wieder

$$\varkappa \varepsilon = \frac{3}{R^2},$$

womit die analogen Schlußfolgerungen wie vorhin auftreten. Die Lösung ist jetzt, wie man leicht findet:

$$\left.\begin{aligned} &g_1 = 1, \quad g_4 = c^2 && \text{für } 0 \leqq r \leqq b, \\ &\frac{1}{g_1} = 1 - \frac{r^2}{R^2} + \frac{b^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}, \quad g_4 = c^2\left(1 - \frac{r^2}{R^2} + \frac{b^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}\right) && \text{für } b \leqq r \leqq a, \\ &\frac{1}{g_1} = 1 - \frac{a^3 - b^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}, \quad g_4 = c^2\left(1 - \frac{a^3 - b^3}{R^3} \cdot \frac{1}{r}\right) && \text{für } a \leqq r < \infty. \end{aligned}\right\}$$

Wir haben also das wichtige Resultat:

Im Inneren einer ruhenden Massenschale herrscht kein Feld. Es gilt Minkowskische Mechanik.

Auch dies ist ein bekannter Satz der Newtonschen Theorie, der also auch in der neuen Theorie gilt.

29. Die Leithypothese $g = -c^2$ für kartesische Koordinate.

Wieder finden wir durchgehend, wie es für berechtigte Polarkoordinaten sein muß,

$$g = -r^4 \sin^2 \vartheta\, c^2$$

erfüllt. Schwarzschilds und Einsteins Lösungen (13a) bzw. (13b) sind hingegen nicht berechtigt.

Halten wir dem entgegen, wo wir die Leithypothese bestätigt fanden:

1. In der Ableitung der Keplerschen Gesetze.
2. In der Ableitung der Poissonschen Gleichung.
3. In der Gesamtträgheit der isolierten Masse, die Null sein muß.
4. In der repulsiven Wirkung der Gravitation im Inneren der Materie, welche durch die Stabilität und die Undurchdringlichkeit gefordert wird. Es erscheint mithin, daß diese Leithypothese, welche nichts anderes ist als eine andere Form für das, was seinerzeit das Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit bei Minkowski war, genügend ihre Berechtigung dargetan hat, insbesondere indem sie die Frage der Grenzbedingungen löst.

VI. Die kinematischen Sonderfälle des neuen Trägheitsgesetzes.

Wir haben unsere Aufgabe, das Trägheitsgesetz so zu modifizieren, daß aus ihm die ständige Gegenwart der Gravitation in allen physikalischen Erscheinungen folgt, die in § 1 gestellt worden war, im Vorhergehenden gelöst. So ist eine komplette Gravitationstheorie entstanden. Unsere Betrachtungen wären aber nicht vollständig, wenn wir nicht auf die Art eingingen, wie Einstein seine Theorie gefunden hat, welche gekennzeichnet ist durch seine Bezeichnung „allgemeine Relativitätstheorie" statt Gravitationstheorie.

30. Die Insichtransformation des ds^2 und die Relativitätstheorie.

Bekanntlich hat die Relativitätstheorie ihren Ausgangspunkt von der Form der Newtonschen Bewegungsgleichungen

genommen; diese sind Differentialgleichungen 2. Ordnung in den kartesischen Koordinaten, wenn die Zeit als unabhängige Variable genommen wird, und diesem Umstande ist es zu danken, daß eine hinzugefügte gleichförmige Translation am Ablauf der Erscheinungen nichts ändert, indem der zweite Differentialquotient nach der Zeit für eine solche verschwindet.

Physikalisch gesprochen heißt dies: Es ist in jedem Augenblicke einer Bewegung eines Systems relativ zu einem anderen gleichgültig, ob ich dem System die *eine* Bewegung und dem anderen Ruhe zuschreibe oder umgekehrt dem anderen System die entgegengesetzte Bewegung, dem ersten dafür Ruhe.

Eine Folge hiervon ist, daß bei Newton eine Relativität für beliebig beschleunigte Bewegungen möglich ist; z. B. kann ich die Erde sich drehen lassen und die Sonne stillstehen, oder umgekehrt. Allerdings nur solange die Erde ein starrer Körper ist. Ist sie deformierbar, wie es in Wirklichkeit ist, so treten die gewissen Abplattungseffekte auf infolge der Zentrifugalkraft. Ferner wirkt auf nicht starr verbundene Teile des Massensystems der Erde, wie z. B. den freifallenden Stein, das Foucaultsche Pendel usw., die zusammengesetzte Zentrifugalkraft oder die Coriolissche Kraft.

Wenn wir aber nur ein starres Punktesystem, wie es dem Sinne der Newtonschen Mechanik entspricht, annehmen, gilt die Relativität auch für die beschleunigte Bewegung. Wir werden später sehen, wie sich die Relativität der gleichförmig beschleunigten Bewegung auch für das nichtstarre System bei Newton durch Zurückführung der Reaktionskräfte (Zentrifugalkraft usw.) auf fiktive Felder aufrechterhalten ließe.

Bleiben wir für den Augenblick beim starren System und gehen wir jetzt zur Minkowskischen Mechanik über. Diese kennt im allgemeinen keinen starren Körper wegen der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Spannungen. Also nur für den Fall, daß solche Störungen wegfallen, für die unbeschleunigte Bewegung, läßt sich die Relativität der Bewegung bei Minkowski aufrechterhalten.

Es ist bekannt, daß in diesem Falle der gleichförmigen Translation tatsächlich die Relativität gewahrt ist. Dies hat Lorentz mit seiner bekannten Transformation gezeigt. Mathematisch gesprochen bedeutet sie, daß der Bewegungszustand

eines Systems in gewissem Sinne willkürlich, d. i. relativ ist, indem das ds^2 Minkowskis

$$-ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2$$

unendlich viele Insichtransformationen in den kartesischen Koordinaten gestattet, also die Interpretation des Trägheitsgesetzes (Ruhe oder Bewegung) in gewissem Grade willkürlich ist.

Der Zusatz „in kartesischen Koordinaten" ist dabei wesentlich. Denn die bloße Tatsache, daß das ds^2 umtransformiert werden kann, wenn die neuen Koordinaten krummlinig wären, wäre *physikalisch bedeutungslos.*

Lorentz hat gezeigt, daß jeder raumzeitlichen Insichtransformation (Drehung) des ds^2 der Sinn zukommt, daß damit die Einführung einer bestimmten relativen Translation verbunden ist.

Das eingangs erwähnte Newtonsche Resultat, daß die Hinzufügung einer beliebigen gleichförmigen Translation am Ablaufe der Naturerscheinunge nichts ändert, ist also in der Minkowskischen Mechanik bestätigt.

Was ist es nun mit der beschleunigten Bewegung beim unstarren Newtonschen Körper? Hat Ptolemaeus oder hat Kopernikus recht?

31. Die Relativität der Beschleunigung bei Newton im unstarren Körper.

„Warum", so fragt Poincaré[1]), „ist das Relativitätsprinzip nur wahr für den Fall geradliniger und gleichförmiger Bewegung der Achsen? Wenn ich mich im Eisenbahnwagen befinde und der Zug auf ein Hindernis stößt, so daß er plötzlich anhält, so werde ich auf die gegenüberliegende Bank geschleudert, obwohl ich nicht direkt irgendeiner Kraftwirkung ausgesetzt gewesen war. Darin liegt nichts Wunderbares. War *ich* nicht der äußeren Kraft ausgesetzt, so war es der Zug, der den äußeren Stoß erlitten hat. Daß die Relativbewegung zweier Körper gestört wird, wenn die Bewegung des einen oder des anderen durch eine äußere Ursache modifiziert wird, ist nicht zu verwundern."

In diesem Falle gilt also das Prinzip der Relativität auch in der Newtonschen Mechanik nicht. Wir erkennen, daß

1) H. Poincaré, La science et l'hypothèse, chap. III, p. 137f.

es der Stoß ist und das infolgedessen auftretende nichtstarre Verhalten des Systems, das hier die absolute Beschleunigung, d. h. die Einwirkung einer äußeren Kraft festlegt.

Gehen wir mit Poincaré zu dem schwierigeren Falle der gleichförmigen Rotation über. „Wenn der Himmel beständig von Wolken bedeckt wäre, wenn wir kein Mittel hätten, die Sterne zu beobachten, so könnten wir doch schließen, daß sich die Erde dreht; wir würden dies erkennen an ihrer Abplattung oder auch am Foucaultschen Pendelversuche. Und doch, was hat das für einen Sinn, in diesem Falle zu sagen, daß sich die Erde dreht? Wenn es keinen absoluten Raum gibt, kann es eine Drehung geben ohne Drehung in bezug auf etwas? Oder sollen wir die Schlußfolgerung Newtons annehmen und an den absoluten Raum glauben? Kehren wir also zu unserer Fiktion zurück. Dichte Wolken verbergen die Gestirne den Menschen, die sie nicht beobachten können, von deren Existenz sie sogar nichts wissen. Wie sollten diese Menschen wissen, daß sich die Erde dreht? Viel eher noch als unsere Vorfahren werden sie den Erdboden, der sie trägt, für fest und unerschütterlich ansehen. Die Gelehrten dieser imaginären Welt werden auf keine Widersprüche mit dem Trägheitsgesetze stoßen, wenn sie die beiden fiktiven Kräfte, die gewöhnliche und die zusammengesetzte Zentrifugalkraft, studieren. Sie werden sie als wirkliche Kräfte erklären; die erste wird abhängen von den relativen Lagen der Teile des Systems, wie die wirklichen Anziehungszentralkräfte; die letztere wird abhängen von den Relativgeschwindigkeiten der Teile, wie die wirkliche Reibung. Allerdings würden bald Schwierigkeiten entstehen, die ihrer Aufmerksamkeit nicht entgehen könnten. Diese Anziehungskräfte würden keineswegs bei wachsender Entfernung verschwinden; weit entfernt hiervon, wächst ja die Zentrifugalkraft ins Unendliche mit zunehmender Entfernung. Vielleicht würden sie sich helfen durch Erfindung eines Mediums, analog unserem Äther, in das alle Körper eingebettet wären und welches auf diese eine abstoßende Kraft ausüben würde. Aber das sind nicht alle Schwierigkeiten. Der Raum würde nicht mehr symmetrisch erscheinen; man müßte zwischen links und rechts unterscheiden. Die Zyklonen drehen sich immer im selben Sinne, ohne daß ein Grund offenbar wäre, warum hier die Symmetrie des

Raumes gestört ist und warum der eine Drehungssinn vor dem anderen bevorzugt wäre.[1]) Kurz, die Schwierigkeiten würden sich häufen, bis daß der lang erwartete Kopernikus erschiene und sie alle auf einmal hinwegfegte, indem er sagen würde: „Es ist viel einfacher anzunehmen, daß sich die Erde dreht."

Was unterscheidet dieses Beispiel Poincarés von seinem früheren? Es fehlt der Stoß. Die Beschleunigung ist stationär und darum kann sie verborgen bleiben. Das System ist quasistarr. Die hier von Poincaré angedeutete Relativitätstheorie der Beschleunigung wollen wir uns näher ansehen.

Worauf geht sie zurück? Offenbar auf eine Abänderung des Trägheitsgesetzes. Denken wir nämlich an das Additionsgesetz der Geschwindigkeiten für die gleichförmige Rotation

$$\frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \frac{d'\mathfrak{r}}{dt} + [\mathfrak{u}\,\mathfrak{r}]$$

d. h. die absolute Geschwindigkeit ist gleich der relativen Geschwindigkeit vermehrt um die Drehgeschwindigkeit; so liefert dieses bei Differentiation

$$\frac{d^2\mathfrak{r}}{dt^2} = \frac{d'^2\mathfrak{r}}{dt'^2} + 2\left[\mathfrak{u}\,\frac{d'\mathfrak{r}}{dt'}\right] + \left[\mathfrak{u}\,[\mathfrak{u}\,\mathfrak{r}]\right]$$

d. h. die absolute Beschleunigung ist gleich der relativen Beschleunigung vermehrt um die Coriolisbeschleunigung und die Zentrifugalbeschleunigung.

Haben wir also

$$\frac{d^2\mathfrak{r}}{dt^2} = 0$$

d. h. ist die Bewegung des Systems kräftefrei (und dies ist in der alten Mechanik für die gleichförmige Rotation der Fall, nicht so in der neuen Mechanik), so haben wir im Relativsystem

$$\frac{d'^2\mathfrak{r}}{dt'^2} + 2\left[\mathfrak{u}\,\frac{d'\mathfrak{r}}{dt'}\right] + \left[\mathfrak{u}\,[\mathfrak{u}\,\mathfrak{r}]\right] = 0$$

als neues Trägheitsgesetz. Damit ist unsere Behauptung bewiesen. Anders ausgedrückt: Es gibt bei Newton Raumzeittransformationen in kartesischen Koordinaten, die den Übergang auf beschleunigte Systeme vermitteln. Ist die Be-

1) Wie es die gleichförmige Rotation ja ist.

wegung hierbei gleichförmig beschleunigt,[1]) so gibt es auch für den unstarren Körper Newtons ein Verborgenbleiben der Beschleunigung.

Der Zusammenhang dieser Ideen mit unseren Betrachtungen über das Trägheitsgesetz ist nunmehr schon klarer geworden.

32. Die Relativität der Beschleunigung bei Minkowski.

Zur genaueren Untersuchung dieses Zusammenhanges kehren wir zu Minkowskis Mechanik zurück.

Wir sagten, daß die Relativität der gleichförmigen Translation auf die in sich Transformierbarkeit (in kartesischen Koordinaten) des ds^2 zurückginge. Ist diese Transformation auf die Translation beschränkt? Und was ist die Translation von diesem Gesichtspunkte?

Wir finden, daß die gleichförmige Translation eines Systems auf eine Schiebung des Minkowskischen vierdimensionalen Raumes hinausläuft. Das kann man sich leicht klar machen am geometrischen Bilde der Weltlinien. Sie sind für eine gleichförmige Translation eines Systems parallele Gerade; ein ebener (raumartiger) Schnitt liefert die augenblickliche Lage des Systems bei irgendeinen Zeitauffassung. Die parallelen Ebenen liefern die sukzessiven Lagen des Systems (bei dieser Zeitauffassung), d. h. aber, wir haben es mit einer Schiebung im S_4 zu tun. Mit Lorentz kann man dann die Zeitachse drehen, so daß sie in die gemeinsame Richtung dieser Geraden fällt, also ständig einer Weltlinie parallel ist; man sagt dann, wir hätten auf Ruhe transformiert.

Der Bewegungszustand ist also in gewissem Sinne relativ oder willkürlich.

Ist die gleichförmige Translation — so fragen wir noch einmal — die einzige Insichtransformation des Minkowskischen ds^2?

Nein, man findet leicht, daß es noch einige Klassen von solchen Bewegungen gibt, die nicht mit der gleichförmigen Translation identisch sind, die also krumme Weltlinienscharen besitzen oder beschleunigt sind. Es gibt also eine Relativität der Beschleunigung auch bei Minkowski.

---

1) Vgl. aber das im Kap. VIII angegebene Gravitationsdrehfeld, das genau diese Eigenschaften hat.

Sehen wir zu, wie wir zu diesem anscheinend paradoxen Resultate kommen, das wir vorhin ausschlossen, weil es doch keinen starren Körper bei Minkowski geben sollte.

Denken wir wieder an die gleichförmige Rotation bei Poincaré und wie sie einen Unterschied gegen den stoßenden Eisenbahnzug gebildet hat. Worauf ist dieser Unterschied zurückzuführen? Wir sagten schon: auf das Fehlen des Stoßes bei dem ersteren Falle. Denn nur durch den Stoß wird die unstarre Natur des Bezugssystems offenbar, indem sich dann eine gegenseitige Verschiebung seiner Teile einstellt. Aber es gibt beschleunigte Bewegungen, denen der Stoß fehlt. Das sind offenbar diejenigen, die bei Newton konstante Beschleunigung aufweisen. Denn alsdann kann sich ein stationärer Zustand herstellen, so daß alle Kraftwellen sich ausgeglichen haben.

Wir kommen also zu dem Resultate: Diejenigen beschleunigten Bewegungen, die stationär sind, ermöglichen einen quasistarren Körper[1]), und für diese und nur für diese gilt Relativität der Beschleunigung.

Man findet leicht, daß das im wesentlichen der freie Fall und die gleichförmige Rotation sein werden.[2])

In der Tat läßt sich zeigen, daß die entsprechenden Weltlinienscharen einer Insichtransformation (Drehung) des ds^2 ihren Ursprung verdanken.

So haben wir denn auch in der Minkowskischen Mechanik den Anschluß an die gewöhnliche Erfahrung erreicht, indem das Relativitätsprinzip nicht nur für die gleichförmige Translation, sondern auch für die stationäre Beschleunigung gilt. Für ungleichförmige Beschleunigung, bei der also Stöße vorkommen, schließen wir es, wieder in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Erfahrung, aus.

33. Die Relativität der Beschleunigung bei Einstein. Die Äquivalenzhypothese.

Halten wir fest, was wir gefunden haben. Das Minkowskische ds^2 läßt unendlich viele Insichtransformationen zu, und

1) Den einen Haupttypus des sogenannten Bornschen starren Körpers.

2) Vgl. F. Kottler, Relativitätsprinzip und beschleunigte Bewegung. Ann. d. Phys. 44. p. 701. 1914.

hierauf gründet sich die gewisse Relativität oder Willkürlichkeit der Auffassung des Bewegungszustandes bei Minkowski.

Nun, in der neuen Gravitationstheorie haben wir ein anderes ds^2. Ist dieses auch insichtransformierbar? Nein, im allgemeinen nicht.

Der Bewegungszustand im Schwerefelde ist nicht mehr *willkürlich, sondern genau vorgeschrieben.* Natürlich in kartesischen Koordinaten. *Von diesem Gesichtspunkte aus ist Einsteins Theorie keine Relativitätstheorie, sondern eine Absolutheorie.*[1])

Wann gibt es für ein ds^2 unendlich viele Insichtransformationen? Nur wenn dieses ds^2 einem S_4 mit konstantem Riemannschen Krümmungsmaße entspricht (von den unsymmetrischen Spezialfällen der Rotationsmannigfaltigkeiten abgesehen).

Es ist leicht zu zeigen, daß ein konstantes Riemannsches Krümmungsmaß die Einsteinschen Gleichungen (9c) im materiefreien Gebiete nicht befriedigt.

Ausgenommen nur den Fall, daß dieses Krümmungsmaß Null ist, d. h. aber wieder für das Minkowskische ds^2.

Die Minkowskische Physik muß ja einen Spezialfall der Einsteinschen bilden.

Wenn nun hier in kartesischen Koordinaten eine Umgestaltung des ds^2 möglich ist, wie wir gesehen haben, wie müssen wir sie mit Einstein deuten? Als ein (spezielles) Schwerefeld! Wie deutet sie Minkowski? Als beschleunigtes System! Beide Deutungen sind gleichberechtigt! *Dies ist Einsteins Äquivalenzhypothese.*

Damit ist ein Postulat der Relativität der Beschleunigung erfüllt. Wenn eine solche möglich ist, so müssen ja die Reaktionskräfte des beschleunigten Systems als Feldkräfte gedeutet werden können. Dies tun ja Poincarés imaginäre Gelehrte im obigen Beispiele mit der Zentrifugalkraft und der Corioliskraft. (§ 31.)

Von diesem Postulate hat Einstein seinen Ausgangspunkt genommen bei der Aufstellung seiner Gravitationstheorie. Nur war es für ihn mehr Exemplifikation des Ganzen;

---

1) E. Kretschmann, Über den physikalischen Sinn der Relativitätspostulate. Ann. d. Phys. 53. p. 575. 1917.

die mathematische Ableitung erfolgte auf rein formaler invariantentheoretischer Grundlage.

Kann die Äquivalenzhypothese aber wirklich als mathematische Basis dienen? Hierzu bedarf es einer gewissen Einschränkung, die auf unsere Leithypothese $g = -c^2$ in kartesischen Koordinaten hinausläuft, wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden.

Vorerst machen wir uns die Beschränkungen der Gültigkeit der Äquivalenzhypothese klar.

Erstens haben wir sie auf Minkowskische Physik (spezielle Relativitätstheorie nach Einsteins Bezeichnung) beschränkt.

Zweitens haben wir sie auch da auf stationäre Felder beschränkt. Bei Einstein gibt es hingegen auch stoßende Gravitationsfelder.[1])

Nach unseren früheren Betrachtungen halten wir aber diese, so lange keine gegenteilige Erfahrung vorliegt, für ausgeschlossen. Im Zusammenhange hiermit steht die Strahlungsfreiheit der Gravitationsbewegung.

Zu deren Exemplifikation diene das folgende elektromagnetische Bild, das ich in der Arbeit „Relativitätsprinzip und beschleunigte Bewegung" von der Entstehung der stationär beschleunigten Bewegungen gegeben habe: Denkt man sich nämlich ein quasistarres Elektron, so muß für dieses der Tensor

$$-\varepsilon \frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}$$

statthaben. Wirkt nun ein konstantes homogenes elektromagnetisches Feld, z. B. ein elektrostatisches oder magnetostatisches Feld, so wird sich der freie Fall bzw. die gleichförmige Rotation entwickeln. Das Interessante hierbei ist, daß die Elektronen, wenn die Bewegung einmal im Gange, also nach geraumer Zeit, nicht strahlen.

Damit soll nicht etwa gesagt werden, daß die wirklichen Elektronen im statischen Felde das tun würden, wie dies Bohr behauptet. Für diese gilt sicher ein anderer Tensor als oben, weil ja Kohäsion da sein muß. Aber als Bild für

1) So erklärt er den Ruck im gebremsten Eisenbahnwagen. A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie (Samml. Vieweg 1917. p. 48). Relativität im Sinne des Verborgenbleibens der beschleunigten Bewegung ist dies, selbst bei Zulassung der stoßenden Felder, nicht.

die Vorgänge im Schwerefelde ist diese „Erhaltung der Kraft", wenn einmal der stationäre Zustand eingetreten, wertvoll. Denn die Strahlung des beschleunigten Elektrons geht ja auf das elektrische Eigenfeld zurück. Ist dieses samt dem konstanten äußeren Felde in einen stabilen Zustand gelangt (und ein solcher ist möglich, weil das äußere Feld konstant bleibt), so bleibt die beschleunigte Bewegung strahlungsfrei.

VII. Der freie Fall und das homogene Schwerefeld.

34. Der freie Fall bei Minkowski.

Wir gehen nunmehr an die Untersuchung der beiden Haupttypen der stationären Beschleunigung.

Das erste ist der freie Fall bzw. sein relativistisches Seitenstück die Bornsche Hyperbelbewegung. Welches ist hier die Gestalt der Raumzeittransformation, die den Übergang vom ruhenden zum mitbewegten Systeme vermittelt?[1])

Sei γ die (Minkowskische) Fallbeschleunigung, die etwa entgegen der positiven Z-Achse wirke, sei $x\,y\,z\,t$ ein gewöhnliches Minkowskisches Bezugssystem, sei $x'\,y'\,z'\,t'$ das fallende Bezugssystem, so ist die Raumzeittransformation gegeben durch

$$(14a)\qquad \begin{cases} x = x', \\ y = y', \\ \frac{c^2}{\gamma} + z = \left(\frac{c^2}{\gamma} + z'\right)\cosh\frac{\gamma t'}{c}, \\ c\,t = \left(\frac{c^2}{\gamma} + z'\right)\sinh\frac{\gamma t'}{c}. \end{cases}$$

Entwickeln wir die hyperbolischen Funktionen, so kommt

$$\begin{cases} x = x' \\ y = y' \\ z = z' + {}^1/_2\,\gamma\,t'^2 + \ldots \quad + \text{Glieder mit } \frac{1}{c^3}, \\ t = t' + \ldots \quad + \text{Glieder mit } \frac{1}{c^2}. \end{cases}$$

Das heißt, bei Weglassung der Effekte zweiter Ordnung haben wir die bekannte Galileische Form der Newtonschen Mechanik.

1) F. Kottler, Fallende Bezugssysteme vom Standpunkte des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. 45. p. 481. 1914.

Kehren wir zu (14a) zurück und bilden das ds^2. Es kommt

$$(15a)\quad \left\{ \begin{aligned} -ds^2 &= dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2 \\ &= dx'^2 + dy' + dz'^2 - c^2\left(1 + \frac{\gamma z'}{c^2}\right)^2 dt'^2 . \end{aligned} \right.$$

Dies ist ein solcher spezieller Fall eines Schwerefeldes, wie es Einsteins Hypothese voraussieht. Daß es die Feldgleichungen befriedigt, versteht sich von selbst. Denn (15a) ist euklidisch; es verschwinden alle Riemannsymbole und daher auch die aus ihnen kombinierten G_{ik}.

Dies wäre also der gesuchte Baustein für unsere Gravitationstheorie. Tatsächlich hatte Einstein in seinen ersten Arbeiten[1]) die obige Raumzeittransformation, allerdings in der Beschränkung auf erste Ordnung, zugrunde gelegt.

Warum ist das nun nicht der Fall? Warum ist die Äquivalenzhypothese in dieser Form, also: „Minkowskis beschleunigtes System äquivalent einem Schwerefelde", unbrauchbar?

35. Das homogene Feld.

Hierzu untersuchen wir, was das für ein Schwerefeld wäre, das durch (15a) repräsentiert werden sollte. Es ist dies offenbar ein längs der z-Achse wirkendes homogenes Schwerefeld.

Wann entsteht aber ein solches Feld? Dies ist offenbar der Charakter des Schwerefeldes eines Massenpunktes in einem sehr kleinen Bereiche oder in sehr weiter Entfernung vom Massenpunkte.

Wie sieht dieses Feld nach unserer früheren Theorie aus?

Greifen wir auf die wohlbekannte Gestalt (4) des für den Massenpunkt

$$(4)\quad \left\{ \begin{aligned} -ds^2 = &\frac{dr^2}{1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r}} + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2 \\ &- c^2\left(1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r}\right) dt^2 . \end{aligned} \right.$$

Dann sehen wir, daß das homogene Feld niemals die Gestalt (15a) haben wird. Setzen wir nämlich

$$r = r_0 + z$$

---

1) A. Einstein, Lichtgeschwindigkeit und Statik des Gravitationsfeldes. Ann. d. Phys. 38. p. 355. 1912.

und sei z klein gegen r_0, so wird

$$1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r} = 1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r_0} + \frac{2km}{c^2}\frac{x}{r_0^3} + \cdots$$
$$= \left(1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r_0}\right)\left(1 + \frac{2km}{c^2\left(1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r_0}\right)}\frac{x}{r_0^3} + \cdots\right)$$

Nun ist die Lichtgeschwindigkeit für $r = r_0$

$$c_0^2 = c^2\left(1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r_0}\right),$$

ferner ist die Feldbeschleunigung nach Newton für $r = r_0$

$$\frac{km}{r_0^2} = \gamma,$$

also haben wir

$$c^2\left(1 - \frac{2km}{c^2}\frac{1}{r}\right) = c_0^2\left(1 + \frac{2\gamma z}{c_0^2}\right)$$

und mithin bei großer Entfernung r_0, wo z^2 gegen r_0^2 vernachlässigt werden und $c = c_0$ genommen werden kann, für das homogene Feld in der z-Richtung, die mit dem Radiusvektor nun zusammenfällt,

$$(15\,b) \quad -ds^2 = \frac{dz^2}{1 + \frac{2\gamma z}{c^2}} + dy^2 + dx^2 - c^2\left(1 + \frac{2\gamma z}{c^2}\right)dt^2 .$$

Es ist leicht zu sehen, daß dieses ds^2 ebenfalls Minkowskisch ist. Nämlich mit Hilfe der Transformation

$$\sqrt{\frac{c^4}{\gamma^2} + 2\frac{c^2}{\gamma}z} = \frac{c^2}{\gamma} + z_1$$

kann es auf die Form gebracht werden

$$(15\,a) \quad -ds^2 = dz_1^2 + dy^2 + dx^2 - c^2\left(1 + \frac{\gamma z_1}{c^2}\right)^2 dt^2$$

und dies ist genau die Form (15a), von der wir ja wissen, daß sie ein Minkowskisches Element vorstellt.

Warum aber unterscheiden sich die Maßbestimmungen des beschleunigten Minkowskischen Systems (15a) von der Maßbestimmung (15b)?

Hierzu bemerken wir, daß die Maßbestimmung (15a) durch die Minkowskische Physik gefordert wird, wenn anders der Übergang vom bewegten zum ruhenden System sich durch eine instantane Lorentztransformation vollziehen soll. *Der*

Widerspruch ist also nicht durch irgendwelche Hinweise auf die Freiheit der Maßbestimmung des mitbewegten Beobachters zu beseitigen.

Wo liegt also der Schlüssel zu diesem Versagen der Äquivalenzhypothese? Der Grund ist einfach der, daß (15a)

kein berechtigtes Bezugssystem

ist. Denn der Wert g ist für (15a)

$$g = -c^2\left(1+\frac{\gamma z}{c^2}\right)^2$$

hingegen ist (15b) ein berechtigtes Bezugssystem, denn es ist

$$g = -c^2 .$$

Ich will nun zeigen, wie wichtig diese Forderung des berechtigten Bezugssystems ist, damit Übereinstimmung mit der Newtonschen Näherung und auch mit den Effekten zweiter Ordnung erzielt werde.

36. Vergleich mit der Erfahrung.

Hierzu berechnen wir die geodätischen Bewegungsgleichungen für (15b)

$$\frac{d^2x}{ds^2} = 0,$$

$$\frac{d^2y}{ds^2} = 0,$$

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{1}{1+\frac{2\gamma z}{c^2}}\frac{dz}{ds}\right) + \gamma\left(\frac{dt}{ds}\right)^2 + \frac{\gamma}{\left(1+\frac{2\gamma z}{c^2}\right)^2}\left(\frac{dz}{ds}\right)^2 = 0,$$

$$\frac{d}{ds}\left[\left(1+\frac{2\gamma z}{c^2}\right)\frac{dt}{ds}\right] = 0.$$

Wir erhalten mit $\frac{s}{c} = u$ als Zeit die Integrale

$$x - x_1 = q_x(u-u_1),$$

$$y - y_1 = q_y(u-u_1),$$

$$z - z_1 = -\frac{\gamma}{2}(u-u_1)^2,$$

wo die q_x q_y gewisse Integrationskonstanten sind. $u = u_1$ ist der Zeitpunkt der Umkehr $\frac{dz}{du} = 0$.

Dies ist nun genau analog der Galileischen Wurfparabel. Denn für diese gilt

$$x - x_1 = v_x (t - t_1),$$
$$y - y_1 = v_y (t - t_1)$$
$$z - z_1 = -\frac{\gamma}{2} (t - t_1)^2.$$

Also bei Vernachlässigung der Effekte zweiter Ordnung ist $\frac{s}{c} = t$ und wir haben exakt die Galileische Parabel.

Hingegen findet man für (15a), wie ich l. c. gezeigt habe, als Wurfbahn eine (parabelartige) Ellipse.

Also ist (15b) im besseren Einklang mit der Erfahrung als (15a). Noch einen anderen Widerspruch mit der Erfahrung können wir nachweisen. Konstruiert man nämlich, wie ich es 1916 versuchte[1]), von (15a) rückwärts das Feld des Massenpunktes, so muß es offenbar die Gestalt haben

$$-ds^2 = dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta d\varphi^2 - c^2 \left(1 - \frac{km}{c^2} \frac{1}{r}\right)^2 dt^2.$$

Dieses ds^2 befriedigt auch gewisse invariante Differentialgleichungen analog den Einsteinschen Gleichungen; aber es liefert nur die halbe Perihelbewegung des Merkur.[2])

Mithin erkennen wir, daß die Äquivalenzhypothese, also die Äquivalenz eines Minkowskischen beschleunigten Systems mit einem Schwerefelde, zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt und daß sie auch nicht als Ausgangspunkt der Theorie dienen kann.

Gibt man ihr freilich eine andere Form, verlangt man nämlich die Änderung der Längenmaßbestimmung auch für das beschleunigte System, so ließe sie sich aufrechterhalten. Dies wäre dann freilich kein mitbewegtes System im Sinne

---

1) Auch Einstein hatte ursprünglich die Erfüllung der Laplaceschen Gleichung für $\sqrt{g_{44}}$ im materiefreien Felde verlangt (vgl. Ann. d. Phys. **38**. p. 360. 1912). In der nachfolgenden Arbeit „Zur Theorie des statischen Gravitationsfeldes" (l. c. **38**. p. 452. 1912) verwirft er diese Form von g_{44} und nimmt die (unrichtige) Form an, wonach $\sqrt[4]{g_{44}}$ die Laplacesche Gleichung befriedigt. Es heißt dort p. 456 oben wörtlich: „Zu diesem Schritte entschließe ich mich schwer, weil ich mit ihm den Boden des unbedingten Äquivalenzprinzips verlasse".

Hatte ich also 1916 so Unrecht, zu sagen: „Einstein hat die Äquivalenzhypothese aufgegeben"?

2) Vgl. E. Reichenbächer, der dieses Bogenelement adoptiert. Ann. d. Phys. **52**. p. 161. 1917.

Lorentz mehr, und es ist nicht einzusehen, was der Begriff des berechtigten Bezugssystems, der in der Gravitation wurzelt, in der Minkowskischen Kinematik zu sagen hätte.

Davon abgesehen läßt sich jedenfalls die Aussage aufrechterhalten: Die Anschauungen der Ruhe im Schwerefelde und des fallenden Bezugssystems sind bei geeigneten Voraussetzungen über die Maßstäbe äquivalent.

VIII. Die gleichförmige Rotation und das Gravitationsdrehfeld.

37. Die gleichförmige Rotation bei Minkowski.

Dies ist der zweite Haupttypus der stationären Beschleunigung. Zur Aufstellung der Raumzeittransformation, welche den Übergang vom ruhenden zum mitbewegten System vermittelt, bediene man sich folgender Koordinaten:

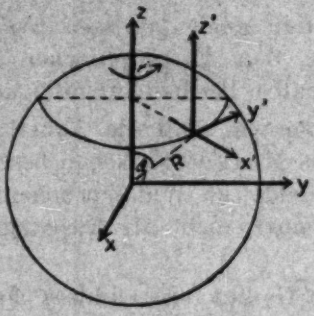


Fig. 1.

Die Rotation geschehe um die z-Achse mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit ω. Dann sei die z'-Achse der z-Achse stets parallel, die x'-Achse weise in der Richtung der Zentrifugalkraft, die y'-Achse sei senkrecht hierzu. Auf die Erde übertragen heißt dies: Sei R der Erdradius, sei φ das Komplement zur geographischen Breite, so ist die

z'-Achse parallel zur Erdachse, d. h. unter einem Winkel φ geneigt zur Lotlinie,

x'-Achse in der Meridianebene hierzu senkrecht,

y'-Achse horizontal entlang dem Breitenparallelkreis.

Dann lautet die von mir angegebene Raumzeittransformation

$$(16)\qquad \begin{cases} x = (R\sin\varphi + x')\cos\omega t - \dfrac{y'}{\sqrt{\beta}}\sin\omega t, \\ y = (R\sin\varphi + x')\sin\omega t + \dfrac{y'}{\sqrt{\beta}}\cos\omega t, \\ z = R\cos\varphi + z', \\ t = \dfrac{t' + R\sin\varphi\,\frac{\omega}{c^2}\cdot y'}{\sqrt{\beta}}. \end{cases}$$

Hierin ist abkürzungshalber

$$\beta = 1 - R^2\sin^2\varphi\,\frac{\omega^2}{c^2}$$

gesetzt. Dies liefert, wenn $dt' = dt\sqrt{\beta}$ berücksichtigt wird, das folgende ds^2

$$(16a)\qquad \begin{cases} -ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2 \\ \qquad = dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 + 2g_{14}\,dx'\,dt' + 2g_{24}\,dy'\,dt' \\ \qquad\qquad + g_{44}\,dt'^2. \end{cases}$$

Hierbei entnimmt man die Werte der g_{ik} folgendem Schema

$$g = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & -\frac{\omega y'}{\beta} \\ 0 & 1 & 0 & \frac{\omega x'}{\beta} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\omega y'}{\beta} & \frac{\omega x'}{\beta} & 0 & -c^2\left[\left(1 - \frac{x'\frac{\omega^2}{c^2}R\sin\varphi}{\beta}\right)^2 - \frac{x'^2 + y'^2}{\beta^2}\frac{\omega^2}{c^2}\right] \end{vmatrix}$$

Der Wert dieser Determinante ist

$$g = -c^2\left(1 - \frac{x'\frac{\omega^2}{c^2}R\sin\varphi}{\beta}\right)^2$$

widerspricht also unserer Leithypothese

$$g = -c^2.$$

Selbstverständlich befriedigt (16a) die Einsteinschen Feldgleichungen. Es folgt also, daß die Geometrie des bewegten Beobachters euklidisch sein *könnte*. Einstein ist also im Irrtum, wenn er[1]) meint, daß die Notwendigkeit einer Längen-

1) A. Einstein, Über die spezielle usw. Relativitätstheorie, p. 55.

änderung im Schwerefelde aus den Verhältnissen beim rotierenden Bezugssystem gefolgert werden könnte. Maßgebend hierfür ist vielmehr erst der Begriff des berechtigten Bezugssystems mit dem postulierten Anschlusse an die Newtonsche Erfahrung.

Wir können statt (16a) leicht ein berechtigtes Bezugssystem einführen, indem wir setzen

$$y' = y_1, \quad z' = z_1, \quad t' = t_1$$

$$1 - \frac{x' \frac{\omega^2}{c^2} R \sin\varphi}{\beta} = \sqrt{1 - \frac{2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} R \sin\varphi}{\beta}}.$$

Man findet dann

$$\text{(16b)} \quad \left\{ \begin{aligned} -ds^2 = {} & g_{11}\, dx_1^2 + dy_1^2 + dz_1^2 + 2g_{14}\, dx_1\, dt_1 \\ & + 2g_{24}\, dy_1\, dt_1 + g_{44}\, dt_1^2, \end{aligned} \right.$$

wobei die Determinante g gegeben ist durch

$$g = \begin{vmatrix} \dfrac{1}{1 - \dfrac{2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} R \sin\varphi}{\beta}} & 0 & 0 & -\dfrac{\omega y_1}{\beta} \dfrac{1}{\sqrt{1 - \dfrac{2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} R \sin\varphi}{\beta}}} \\ 0 & 1 & 0 & \dfrac{\omega \left(1 - \sqrt{1 - \dfrac{2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} R \sin\varphi}{\beta}}\right)}{\omega^2/c^2\, R \sin\varphi} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\dfrac{\omega y_1}{\beta} \dfrac{1}{\sqrt{1 - \dfrac{2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} R \sin\varphi}{\beta}}} & \dfrac{\omega \left(1 - \sqrt{1 - \dfrac{2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} R \sin\varphi}{\beta}}\right)}{\omega^2/c^2\, R \sin\varphi} & 0 & -c^2 \left\{ \left(1 - 2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} \frac{R \sin\varphi}{\beta}\right) \right. \\ & & & \left. - \dfrac{\omega^2}{c^2} \left[\left(\dfrac{1 - \sqrt{1 - 2x_1 \frac{\omega^2}{c^2} \frac{R \sin\varphi}{\beta}}}{\omega^2/c^2\, R \sin\varphi} \right)^2 + \frac{y_1^2}{\beta^2} \right] \right\} \end{vmatrix}$$

wobei wieder abkürzungshalber

$$\beta = 1 - \frac{R^2 \omega^2}{c^2} \sin^2\varphi$$

gesetzt wurde.

Dieses Element (16b) stellt also nach allem Vorausgegangenen ein Schwerefeld dar. Was für eines?

38. Das Gravitationsdrehfeld.

Hierzu greifen wir zurück auf das in § 28 über die Physik innerhalb einer homogenen Massenschale Gesagte: Im Inneren einer ruhenden Massenschale herrscht Minkowskische Physik, also ein Element

$$-ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2 .$$

Dieses Resultat muß offenbar auch aufrechterhalten werden, wenn sich die homogene Massenschale in gleichförmige drehende Bewegung versetzt. Nur tritt dann an Stelle der Minkowskischen Maßbestimmung die Maßbestimmung (16b).

Unser Schwerefeld ist also das Drehfeld im Inneren einer homogenen, gleichförmig rotierenden Massenschale.

Bildet man die Geodäten, so findet man leicht bis auf Effekte zweiter Ordnung die Zentrifugalkraft und die Coriolis-kraft wieder, diesmal als Gravitationsfeldkräfte.[1])

Einem alten Postulate der Relativität ist so Genüge getan. Ptolemaeus und Kopernikus behalten *beide* recht.

IX. Zusammenfassung der Leistungen der neuen Theorie.

Fassen wir zusammen, was die neue Theorie alles geleistet hat.

Sie erklärt erstens die Uniformität der Gravitation, d. i. die Tatsache, daß alle Körper gleich schnell fallen, den Mangel einer Dispersion bei der Gravitation usw.

Sie erklärt ferner, warum die Gravitation rein konservativist.

Die Keplerschen Gesetze liefert sie exakt als Effekt erster Ordnung.

Die Perihelbewegung des Merkur ergibt sich als Effekt zweiter Ordnung auf derselben Grundlage wie die Veränderlichkeit der Masse in der Minkowskischen Mechanik.

Auch die allgemeine Poissonsche Theorie der Gravitation findet sich als Effekt erster Ordnung wieder.

Sie ergibt für das abgeschlossene System die Gesamtmasse Null.

Sie liefert die Begrenztheit der Welt und ihrer Masse.

---

1) Von anderen Randbedingungen ausgehend, findet H. Thirring, Über die Wirkung rotierender ferner Massen in der Einsteinschen Gravitationstheorie (Physik. Zeitschr. 19. p. 33. 1918) eine Lösung, die aber mit der Erfahrung nicht im Einklang steht.

Weiters zeigt sich im Inneren der Materie abstoßende Wirkung an Stelle der anziehenden Wirkung im Außenraume. Hierdurch löst sich die Maxwellsche Schwierigkeit der Stabilität für eine Äthertheorie der Gravitation. Ferner wird die Undurchdringlichkeit der Materie hierdurch gekennzeichnet.

Endlich ergibt sich für die Theorie der Relativität der stationären Beschleunigung eine gewisse Äquivalenz zwischen Schwerefeld und beschleunigtem Bezugssystem, womit ein Relativitätspostulat befriedigt wird.

Alles in allem können wir sagen, daß unsere einleitenden Bemerkungen, durch die Einsteinsche Theorie wäre das drei Jahrhunderte alte Problem der Gravitation gelöst, gerechtfertigt sind.

(Eingegangen 14. März 1918.)

2. *Elastische Oberflächen-Planwellen;* *von Karl Uller.*

§ 1. Einleitung. Unter Oberflächenwellen sind Wellen zu verstehen, die in einem Körper an seiner — von benachbarten Körpern unberührten — Oberfläche entlang laufen, ohne gegen diese einzufallen, was nur möglich ist, wenn sie für sich die Oberflächenbedingungen erfüllen. Sie sind von der Oberfläche geleitete, sind gebundene Wellen.

Merkwürdig spät sind solche Wellen in den Gesichtskreis der Forschung getreten. Was die elastischen anbelangt, so gibt es ihrer in einem isotropen Körper drei Typen: reine Scheerungswellen, reine Verdünnungswellen und gekoppelte Scheerungs-Verdünnungswellen. Die beiden ersteren hielt man bisher für unmöglich, letztere — zunächst vereinfacht als Planwellen an einer ebenen Oberfläche vorausgesetzt — haben erst im Jahre 1887 durch Rayleigh[1]) eine erste Bearbeitung erfahren. Indessen kann man seine Festsetzungen, nämlich daß das Amplitudengefälle die Richtung der Flächennormalen habe und daß es obendrein nur nach innen gerichtet sei, nicht anders als willkürlich bezeichnen. Sie stellen einen Unterfall dar, in dem der Charakter dieser Wellenart nicht rein zum Ausdruck gelangt, und der auch nicht überwiegend beobachtet wird. Ferner ist der Verfasser auch wenig in die Analyse und Deutung dieser Wellen von komplizierter Bauart eingedrungen; nur auf eine wesentliche Beziehung ist er gestoßen: auf eine Bedingungsgleichung für das Quadrat der Tangentialkomponente der Wellennormalen, eine kubische Gleichung. Sachlich und ohne Festsetzungen liegen drei wesentliche Beziehungen vor in diesem Wellenpaar, nämlich

1) Rayleigh, London Math. Soc. Proceed. 17. p. 4. 1887; eine Wiedergabe findet man in Love, Lehrbuch der Elastizität, p. 357. Leipzig, Teubner 1907. Rudzki, Physik der Erde, p. 151. Leipzig, Tauchnitz 1911. Galitzin, Vorlesungen über Seismometrie, p. 64. Leipzig, Teubner 1914.

eine kubische Gleichung für das Quadrat der Tangentialkomponenten der beiden Wellennormalenpaare (vgl. § 4 Gl. 10), sodann je eine Koppelungsgleichung zwischen der Normal- und der Tangentialkomponente des Wellenvektors der Scheerungswelle einerseits und dem Wellenskalar der Verdünnungswelle andererseits [vgl. ebenda die Gl. (7)/(8) und (12)]. Das Ergebnis hieraus ist, daß das gekoppelte Wellenpaar mehrdeutig bestimmt ist, wenn außer der Oberfläche gegeben sind: der Wellenskalar der Verdünnungswelle und die Tangentialrichtungen ihres Wellennormalenpaares oder die Beträge der Tangentialscheerungsverrückung. Die Mehrdeutigkeit beruht auf den verschiedenen Möglichkeiten der Herkunft und der Entstehungsweise dieses Wellenpaares. Mit diesen drei Beziehungen kommt nun die bisher verborgene, merkwürdige Tatsache ans Licht, daß die Tangentialverrückung der Scheerungswelle gezwungen ist sich scheinbar wie eine Verdünnungswelle fortzupflanzen; sie ist nämlich gebaut wie eine solche. Damit ist verknüpft die weitere Tatsache, daß die Verdünnungswelle eine Normalkomponente haben muß, also eine Komponente, die senkrecht zur Energieströmung steht, und daß diese Komponente sich als Scheerungswelle ausgeben muß. Wir sehen hier deutlich, daß Begriffe wie Longitudinalwelle und Transversalwelle an sich sowohl als auch als Bezeichnungen für Scheerungs- bzw. Verdünnungswellen untauglich sind, verwickelte Wellenfomen zu kennzeichnen, geschweige denn zu beschreiben.

Reine Oberflächen-Scheerungswellen findet man nirgends behandelt, ja man hält sie für unmöglich. So liest man in einer Erdbebenstudie von Hrn. Wiechert[1]): „Bei den Göttinger Registrierungen hat sich oft einwandfrei gezeigt, daß in den Hauptwellen, die doch längs der Oberfläche laufen, nicht nur Schwingungen mit Bewegungen in der Fortschreitungsrichtung der Erdbebenwellen, sondern auch Schwingungen mit Bewegung quer zur Fortschreitungsrichtung stattfinden. Diese Erscheinung ist so ausgesprochen, daß noch jeder der Herren, die längere Zeit in Göttingen die Erdbebenkurven bearbeiteten, sie von neuem selbständig gefunden hat. Oftmals konnte festgestellt werden, daß diese

1) E. Wiechert, Über Erdbebenwellen I. Gött. Nachr. Math.-phys. Klasse p. 56. 1907.

Querschwingungen etwas früher eintreffen als die Schwingungen parallel der Fortschreitungsebene. Seit ferner ein Vertikalseismograph in Göttingen regelmäßig arbeitet, ließ sich feststellen, daß wohl die Schwingungen parallel der Fortschreitungsebene, nicht aber die Querschwingungen von Vertikalbewegungen begleitet sind. Wäre nun eine Magmaschicht nicht vorhanden, so könnten nach der Elastizitätstheorie an der Erdoberfläche nur die Rayleighwellen selbständig auftreten, es dürften in den Hauptwellen also Querschwingungen nicht vorhanden sein. So erscheint mir denn zur Erklärung der Querschwingungen kein anderer Weg offen zu sein als der, in ihnen Scheerungswellen zu sehen, die sich in der bis zu einem gewissen Grade frei auf der Magmaschicht aufruhenden festen Erdrinde fortpflanzen." Vorher, l. c. p. 54, ist dazu näher ausgeführt: Die Beobachtungen lassen den Verfasser vermuten, „daß es sich wohl oftmals um Eigenschwingungen der ganzen festen Erdrinde bis zu einer darunter liegenden sehr nachgiebigen Magmaschicht handele". In einem späteren Vortrag[1]) des Hrn. Verfassers heißt es dann in entschiedener Form:

„Zur Erklärung der Hauptwellen erster Art vermag ich keine andere Annahme zu finden, als daß es sich um reine Transversalwellen handelt, die in einer durch sehr nachgiebiges Magma vom Kern der Erde abgetrennten Rinde sich ausbreiten. Die Eisbedeckung eines Sees müßte ähnliche Wellen zeigen".

Im Gegensatz zu dieser Folgerung, daß die Erdrinde schichtmäßig schwingen müsse, sind nach meiner Überzeugung die fraglichen seismischen Wellen ohne Vertikalbewegung und mit konstanter Geschwindigkeit, die Hauptwellen I. Art, richtige Oberflächen-Scheerungswellen. Diese gebundenen Wellen unterscheiden sich wesentlich von den freien Scheerungswellen: sie sind, wie wir sehen werden, durch 4 reelle skalare Stücke bestimmt, während die freien 8 verlangen.

In den beiden Arten der Hauptwellen der Beben treten die Oberflächenwellen im großen Stile auf. Aber auch sonst spielen sie eine häufige Rolle, viel häufiger als man glaubt. Allemal wenn z. B. durch Streichen eines elastischen Kör-

1) E. Wiechert, Die Erdbebenforschung usw. (Vortrag auf der Naturforschervers. zu Königsberg). Physik. Zeitschr. 9. p. 36. 1908.

pers Töne erzeugt werden, haben wir es mit elastischen Oberflächenwellen zu tun, über deren verschiedene Weise der Entstehung noch viel zu sagen sein wird. Doch kann darauf erst eingegangen werden, wenn die Gleichungen für Nicht-Planwellen, für beliebige Wellen, veröffentlicht sind, was in absehbarer Zeit geschehen soll. Da diese sehr verwickelt sind, ist es angezeigt, die Planwellen vorauszuschicken und zu erörtern.

Auch Oberflächen-Verdünnungswellen sind grundsätzlich möglich, wie später gezeigt werden soll. Sie sind jedoch von geringer Bedeutung.

§ 2. Einiges über elastische Planwellen. Die Verrückungen $\mathfrak{S}_g$ in einer elastischen Scheerungsplanwelle sowie die Verrückungen $\mathfrak{S}_v$ in einer elastischen Verdünnungsplanwelle von elementarer oder, wie wir auch sagen können, von harmonischer Schwingungsform, stellen sich als Funktionen der Zeit (t) und des Ortes ($\mathfrak{r}$) bei Verwendung komplexer und konjugiert komplexer Formen — letztere durch ein angesetztes Sternchen gekennzeichnet — folgendermaßen dar.

$$(1) \qquad \mathfrak{S}_g = 1/2 \cdot \{\mathfrak{f} \cdot e^{-i(\mathfrak{w}_g \mathfrak{r})} \cdot e^{i\nu t} + \mathfrak{f}^* \cdot e^{+i(\mathfrak{w}_g^* \mathfrak{r})} \cdot e^{-i\nu^* t}\},$$

$$(2) \qquad \mathfrak{S}_v = 1/2 \cdot \{\mathfrak{s} \cdot e^{-i(\mathfrak{w}_v \mathfrak{r})} \cdot e^{i\nu t} + \mathfrak{s}^* \cdot e^{+i(\mathfrak{w}_v^* \mathfrak{r})} \cdot e^{-i\nu^* t}\}.$$

In dem konstanten Zeitfaktor $\nu = \nu' + i\nu''$ bedeutet ν' die Frequenz der Welle und ν'' ihre positive oder negative Dämpfung. Die komplexen Wellenvektoren $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{s}$ sowie die komplexen Wellennormalenpaare $\mathfrak{w}_g$ und $\mathfrak{w}_v$ sind hier, in Planwellen, konstante Vektoren.

Die Scheerungswelle ist charakterisiert durch $\operatorname{div} \mathfrak{S}_g = 0$, also durch die Solenoidalität ihres Verrückungsfeldes, woraus für Planwellen folgt

$$(3) \qquad (\mathfrak{f}, \mathfrak{w}_g) = 0 \ .$$

Die Verdünnungswelle ist charakterisiert durch $\operatorname{rot} \mathfrak{S}_v = 0$, also durch die Lamellarität ihres Verrückungsfeldes, woraus Proportionalität zwischen dem Wellenvektor $\mathfrak{s}$ und dem Wellennormalenpaar $\mathfrak{w}_v$ sich ergibt.

Aus den Wellengleichungen für $\mathfrak{S}_g$ und $\mathfrak{S}_v$ fließt für die Quadrate der Wellennormalenpaare $\mathfrak{w}_g$ und $\mathfrak{w}_v$ bei Planwellen

$$(4)\ (5) \qquad \mathfrak{w}_g^2 = a_g \ ; \quad \mathfrak{w}_v^2 = a_v \ .$$

Die Wellenparameter a_g und a_v setzen sich aus der Schwingungsform ν der Welle, den elastischen Körperparametern ε_g und ε_v sowie die Massendichte D zusammen nach der Form

(6) (7) $$a_g = \nu^2 D/\varepsilon_g\,; \quad a_v = \nu^2 D/(\varepsilon_v + \tfrac{4}{3}\,\varepsilon_g)\,.$$

Darin sind ε_g und ε_v der elastische Gestaltmodul und der elastische Volummodul im Sinne von Helmholtz, der diese Größen in seinem Lehrbuch der Elastizität mit H und K bezeichnet. Der Zusammenhang mit den Laméschen Größen $(\lambda;\ \mu)$ ist $\varepsilon_g = \mu$ und $\varepsilon_v = \lambda + \frac{4}{3}\,\mu$. Nach der in der Praxis üblichen Young-Poissonschen Bezeichnungsweise (E, μ) ist

$$\varepsilon_g = E/2\,(1+\mu) \quad \text{und} \quad \varepsilon_v = E/3\,(1-2\,\mu)\,.$$

Bei permanenten Schwingungen $(\nu'' = 0)$ sind a_g und a_v reell. Würde man Energieverschluckung durch geringe innere Reibung berücksichtigen wollen, so stieße man auch auf zwei Parameter a_g und a_v, die aber auch für $\nu'' = 0$ komplex ausfielen; die Feldgleichungen blieben in erster Annäherung formal ungeändert.

In dem Ausdruck für das Wellennormalenpaar $\mathfrak{w} = \mathfrak{w}' + i\mathfrak{w}''$ bedeutet $\mathfrak{w}'$ die Isophasennormale, die in der Planwelle das Phasengefälle bestimmt, und $\mathfrak{w}''$ die Isodynamennormale, die in der Planwelle das Amplitudengefälle bestimmt; beide machen im allgemeinen einen Winkel ϑ miteinander, der von großem Einfluß auf den Wellenbau ist und ihn verwickelt macht. In Rücksicht auf die aus der Wellengleichung fließende Beziehung $\mathfrak{w}^2 = a$ hat man

(8) $$|\mathfrak{w}'| = \sqrt{1/2\,\{(\mathfrak{w}\mathfrak{w}^*) + a'\}}; \qquad |\mathfrak{w}''| = \sqrt{1/2\,\{(\mathfrak{w}\mathfrak{w}^*) - a'\}}$$

mit

$$(\mathfrak{w}\mathfrak{w}^*) = \sqrt{a'^2 + a''^2/\cos^2\vartheta}\,.$$

Der genannte Spreizwinkel ϑ beeinflußt also wesentlich Richtung und Größe der Phasengeschwindigkeit, der Strahlung und des Amplitudenabfalls sowie die Wellenlänge. Nur wenn $[\mathfrak{w}''\mathfrak{w}'] = 1/2\,i\,.\,[\mathfrak{w}\,\mathfrak{w}^*]$ verschwindet, kann man von einer einfachen Welle reden, in der die bisher gewohnten Begriffe zu Recht bestehen. Bei permanenten Wellen in konservativen Körpern insbesondere verschwindet, weil $\mathfrak{w}^2 = a$ reell ausfällt, stets $(\mathfrak{w}'\,\mathfrak{w}'')$. Infolgedessen ist dann entweder $\mathfrak{w}'' = 0$, oder $\mathfrak{w}''$ steht senkrecht zu $\mathfrak{w}'$ wie z. B. bei Einfall einer

Planwelle im Gebiete der Strahlumbiegung, auch Totalreflexion genannt.

Die Verdünnung ist von der Form

$$\text{(9)} \qquad \operatorname{div} \mathfrak{S}_v = 1/2 \cdot \{\delta \cdot e^{-i(\mathfrak{w}_v \mathfrak{r})} \cdot e^{i\nu t} + \delta^* \cdot e^{+i(\mathfrak{w}_v^* \mathfrak{r})} e^{-i\nu^* t}\} .$$

Daraus ergibt sich in Verbindung mit (2) und (5)

$$\text{(10)} \qquad \mathfrak{s} = i\,\delta/a_v \,.\, \mathfrak{w}_v \,.$$

Unsere beiden Wellenarten sind durch $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{w}_g$ bzw. durch $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{w}_v$ bestimmt. Diese komplexen Vektoren sind aber den Bedingungen (3) und (4) bzw. (5) und (10) unterworfen. Somit erfordert eine Scheerungsplanwelle, falls nicht noch besondere Bedingungen hinzutreten, zu ihrer Festlegung 8 reelle skalare Stücke, eine Verdünnungsplanwelle ihrer 6.

Für die Spannungen $\mathfrak{T}_g$ und $\mathfrak{T}_v$ in einer unendlich kleinen Flächeneinheit mit der Normalen $\mathfrak{n}$ gelten Ausdrücke wie (1) und (2), nur daß an Stelle von $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{s}$ treten

$$\text{(11)} \qquad t_g = -\,i\,\varepsilon_g \{(\mathfrak{w}_g \mathfrak{n})\,\mathfrak{f} + (\mathfrak{f}\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{w}_g\}$$

und

$$\text{(12)} \qquad t_v = -\,i\,\varepsilon_g \cdot i\,\delta/a_v \cdot \{(a_g - 2\,a_v)\,\mathfrak{n} + 2\,(\mathfrak{w}_v \mathfrak{n})\,\mathfrak{w}_v\} .$$

Aus der Spannung und der Verrückung berechnet sich die Wellenstrahlung in Richtung $\mathfrak{n}$ gemäß

$$\text{(13)} \qquad \mathfrak{R}_n = -\,(\mathfrak{T}\,\dot{\mathfrak{S}}) .$$

§ 3. Reine Oberflächen-Scheerungswelle. In diesem Falle muß die Spannung $\mathfrak{T}_g$ in jedem Elemente der freien Oberfläche O mit der Normalen $\mathfrak{k}$, die wir uns von innen nach außen gerichtet denken wollen, zu jeder Zeit verschwinden, also bei ebener Oberfläche nach Gl. (11) im vorigen Paragraphen

$$\text{(1)} \qquad (\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})\,\mathfrak{f} + (\mathfrak{f}\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{w}_g = 0$$

sein. Hieraus folgt durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{w}_g$, wodurch die Divergenzlosigkeit der Verrückung, also die Erfüllung der Beziehung (3) im § 2 gewährleistet wird,

$$\text{(2)} \qquad (\mathfrak{f}\,\mathfrak{k}) = 0$$

und somit weiter

$$\text{(3)} \qquad (\mathfrak{w}_g \mathfrak{k}) = 0 \,.$$

Die Verrückung und das Wellennormalenpaar müssen also tangential liegen.

Zerlegen wir $\mathfrak{w}_\varrho$ nach $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{f}$ und $[\mathfrak{f}\mathfrak{k}]$, so kommt mit Rücksicht auf die eben angezogene Gl. (3) sowie auf die Gl. (2) und (3) in diesem Paragraphen

$$\mathfrak{f}^2 \cdot \mathfrak{w}_\varrho = (\mathfrak{w}_\varrho [\mathfrak{f}\mathfrak{k}])\,[\mathfrak{f}\mathfrak{k}] \,, \tag{4}$$

oder nach Quadrierung und Berücksichtigung von Gl. (4) in § 2

$$\mathfrak{w}_\varrho = \sqrt{a_\varrho} \cdot [\mathfrak{f}\mathfrak{k}]/(\mathfrak{m})^{1/2} \,. \tag{5}$$

Der aus dieser Hauptgleichung ableitbare Ausdruck

$$(\mathfrak{k}\,[\mathfrak{w}_\varrho \mathfrak{w}_\varrho^*]) = |a_\varrho|\,(\mathfrak{k}\,[\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*])/|(\mathfrak{f}\mathfrak{f})| \tag{6}$$

belehrt uns, daß das Wellennormalenpaar $\mathfrak{w}_\varrho$ gespreizt ist, allemal, wenn die Verrückung nicht geradlinig schwingt. Da somit $\mathfrak{w}_\varrho''$ dann von null verschieden ist, haben wir im allgemeinen einen Amplitudenabfall längs der Oberfläche, gemessen durch den Faktor $e^{(\mathfrak{w}_\varrho'' \mathfrak{r})}$. Man muß sich indessen davor hüten, aus dem Auftreten dieses Faktors ohne weiteres auf Absorption zu schließen. Dies ist nur dann der Fall, wenn nachgewiesen werden kann, daß die Schwingung strichpolarisiert ist. Bei permanenter Welle ($\nu'' = 0$) und in konservativem Körper ($\varepsilon_\varrho'' = 0$) ist $(\mathfrak{w}_\varrho' \mathfrak{w}_\varrho'') = 0$, somit $\mathfrak{w}_\varrho'' = 0$, wenn die Welle strichpolarisiert ist; hingegen $\mathfrak{w}_\varrho'' \neq 0$ und im rechten Winkel zu $\mathfrak{w}_\varrho'$ bei elliptischer Schwingung. Unsere Welle zeigt ferner eine Eigenschaft, die man an Scheerungswellen noch nicht gewohnt ist: Schwingungsebene der Verrückung und Wellennormalenpaar liegen in ein und derselben Ebene. Beziehung (6) lehrt zudem, daß Kreispolarisation unmöglich ist.

Für die mittlere Wellenstrahlung in einer Scheerungsplanwelle entwickeln wir mit den Gl. (18), (11) und (3) in § 2

$$\left\{\begin{aligned} \overline{\mathfrak{S}} = \varepsilon_\varrho/4 \cdot e^{-2\{\nu'' t - (\mathfrak{w}_\varrho'' \mathfrak{r})\}} \Big\{ &(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\{\nu^* \mathfrak{w}_\varrho + \nu \mathfrak{w}_\varrho^*\} \\ &+ \left[\nu^* \mathfrak{w}_\varrho - \nu \mathfrak{w}_\varrho^* [\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*]\right]\Big\} \cdot \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Insbesondere für unsere Oberflächenwelle ist hierin $\mathfrak{w}_\varrho$ aus der Gl. (5) einzusetzen. Wir sehen aber so schon, daß die Strahlung nur in einer permanenten Welle ($\nu'' = 0$) und in einem konservativen Körper ($\varepsilon_\varrho'' = 0$) die Richtung der Isophasennormale $\mathfrak{w}_\varrho' = \frac{1}{2}(\mathfrak{w}_\varrho + \mathfrak{w}_\varrho^*)$ haben kann, und auch dann nur, wenn $\mathfrak{w}_\varrho''$ verschwindet, die Planwelle also strich-

polarisiert ist. Ferner ist anzumerken: Nur wenn unsere Welle strichpolarisiert ist, schwingt sie transversal zu $\overline{\mathfrak{N}}$.

Multiplizieren wir Gl. (5) skalar mit ihrem konjugierten Ausdrucke, so kommt auf einem Wege, der bereits an einem anderen Orte[1]) nachgewiesen ist, $(\mathfrak{w}_\varepsilon \mathfrak{w}_\varepsilon^*) = |a_\varepsilon|/\varepsilon$, wenn ε die Elliptizität der Welle bezeichnet, d. h. das Verhältnis $(\mathfrak{S}^2_{max} - \mathfrak{S}^2_{min}) : (\mathfrak{S}^2_{max} + \mathfrak{S}^2_{min})$. Da hiermit gemäß Gl. (8) §2

$$(8) \quad |\mathfrak{w}_\varepsilon'| = \sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon}|a_\varepsilon| + a_\varepsilon'\right\}}\,; \quad |\mathfrak{w}_\varepsilon''| = \sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon}|a_\varepsilon| - a_\varepsilon'\right\}}$$

wird, besteht eine Abhängigkeit des Phasen- und des Amplitudengefälles von der Elliptizität der Welle; je mehr die Elliptizität von der Geradlinigkeit abweicht, um so größer sind beide. Die Abhängigkeit erstreckt sich natürlich auch auf die kinematische Phasengeschwindigkeit

$$\omega_\varepsilon = \nu'/|\mathfrak{w}_\varepsilon'|\,;$$

Abweichung von der Geradlinigkeit verkleinert die Geschwindigkeit, mit welcher Phasenwerte normal zu den Isophasenebenen forteilen. Die Geschwindigkeit jedoch, mit der die Phasen in Richtung der Strahlung forteilen — und das allein ist die physikalische Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phasen und maßgebend für die Wellenlänge —, ist, wenn die Schwingung nicht gerade strichpolarisiert ist, größer als ω_ε. Sind die Schwingungen permanent ($\nu'' = 0$) und der Körper konservativ (ε_ε reell), so geht (8) über in

$$|\mathfrak{w}_\varepsilon'| = \nu'\sqrt{\frac{D}{\varepsilon_\varepsilon}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon}+1\right\}}\,; \quad \mathfrak{w}_\varepsilon'' = \nu'\sqrt{\frac{D}{\varepsilon_\varepsilon}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon}-1\right\}}.$$

Nur dann wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig von der Frequenz, nämlich

$$\omega_\varepsilon = \sqrt{\frac{\varepsilon_\varepsilon}{D}} : \sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon}+1\right\}}.$$

Die vektorielle Oberflächenbedingung und die skalare Divergenzbedingung verlangen zusammen die Befriedigung von vier komplex-skalaren Bedingungen. Sie führen auf die Gl. (2), (3) und (5) und lehren, daß von allen Bestimmungsstücken der Welle bei gegebenem Flächenlot nur

[1]) K. Uller, Grundlegung der Wellenkinematik usw. Physik. Zeitschr. 17. p. 168. 1916.

$\mathfrak{f} - (\mathfrak{f}\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{k}$ oder, wie wir auch bei Verfügung über den Nullpunkt der Zeitzählung sagen können, die Tangentialkomponenten von $\mathfrak{S}_{\sigma\max}$ und $\mathfrak{S}_{\sigma\min}$ willkürlich bleiben: also 4 reell-skalare Stücke bei gegebener Lage der Oberfläche und gegebenem Wellenparameter a_σ, wohingegen in einer freien Welle, wie in § 2 gezeigt wurde, 8 Stücke zur Verfügung stehen. Darin spricht sich die Gebundenheit unserer Welle an die Oberfläche infolge der Bedingung ihrer Druckfreiheit aus.

§ 4. Gekoppelte Oberflächen-Scheerungsverdünnungsplanwellen. Eine reine Oberflächen-Verdünnungsplanwelle ist unmöglich. Denn die Bedingung für die Druckfreiheit der Oberfläche würde nach Gl. (12) des § 2 das Verschwinden von $(a_\sigma - 2a_\varepsilon)\,\mathfrak{k} + 2\,(\mathfrak{w}_\varepsilon\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{w}_\varepsilon$ verlangen, also $\mathfrak{w}_\varepsilon = (\mathfrak{w}_\varepsilon\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{k}$ und demnach $a_\sigma/2 - a_\varepsilon + (\mathfrak{w}_\varepsilon\,\mathfrak{k})^2 = 0$ statt $(\mathfrak{w}_\varepsilon\,\mathfrak{k})^2 = a_\varepsilon$. Oberflächen-Verdünnungsplanwellen können nur in Koppelung mit Scheerungsplanwellen auftreten.

Hier ist der Ort, zu betonen, daß die Zerlegung der elastischen Verrückung in eine Scheerungs- und in eine Verdünnungsverrückung bei Wellen eine Notwendigkeit ist. Es gibt keine Welle der unzerlegten elastischen Verrückung. Der Beweis ist an der Planwelle leicht zu liefern. Neben den genannten beiden Wellentypen ist also nur noch das Wellenpaar möglich, d. i. je einer der beiden Wellentypen von gleicher Schwingungsform und in gegenseitiger Bindung.

Ein solches gekoppeltes Planwellenpaar hat die Form

$$(1)\quad \mathfrak{S} = 1/2\,\{i\,\delta/a_\sigma \cdot \mathfrak{w}_\sigma \cdot e^{-i(\mathfrak{w}_\sigma \mathfrak{r})} + \mathfrak{f} \cdot e^{-i(\mathfrak{w}_\sigma \mathfrak{r})}\}\,e^{i\nu t} + 1/2\,\{\;\}^*\,e^{-i\nu^* t}.$$

An der Ebene O, wo zu jeder Zeit die Spannung $\mathfrak{T} = \mathfrak{T}_\varepsilon + \mathfrak{T}_\sigma$ in einem Flächenelement von O zu verschwinden hat, muß nach den Gl. (11) und (12) in § 2 gelten

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &i\,\delta/a_\sigma \cdot \{(a_\sigma - 2a_\varepsilon)\,\mathfrak{k} + 2\,(\mathfrak{w}_\sigma\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{w}_\sigma\}\,e^{-i(\mathfrak{w}_\sigma \mathfrak{r})} \\ &\qquad + \{(\mathfrak{w}_\sigma\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{f} + (\mathfrak{f}\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{w}_\sigma\}\,e^{-i(\mathfrak{w}_\sigma \mathfrak{r})} = 0. \end{aligned}\right.$$

Aus dieser einzigen Bedingung an der Ebene $(\mathfrak{k}\mathfrak{r}) = \text{const.}$ folgt zunächst die Koexistenzbedingung der Wellennormalenpaare, nämlich Gleichheit ihrer Tangentialkomponenten

$$(3)\quad \mathfrak{w}_\sigma - (\mathfrak{w}_\sigma\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{k} = \mathfrak{w}_\varepsilon - (\mathfrak{w}_\varepsilon\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{k} = \mathfrak{w}_t\,,$$

woraus mit Rücksicht auf die Gl. (4) und (5) in § 2 folgt

$$a_g - (w_g \mathfrak{k})^2 = a_v - (w_v \mathfrak{k})^2 = w_t^2 \,. \tag{4}$$

Multiplizieren wir die Grundbedingung (2) skalar mit $\mathfrak{f}$, so kommt mit Rücksicht auf Gl. (3) in § 2

$$(w_g \mathfrak{k})\mathfrak{f}^2 = \{a_g - 2(w_g \mathfrak{k})^2 + 2(w_g \mathfrak{k})(w_v \mathfrak{k})\}(\mathfrak{f}\mathfrak{k})\, i\delta/a_v \,. \tag{5}$$

Multiplizieren wir die Gl. (2) andererseits skalar mit $[w\mathfrak{f}]$ bzw. mit w_t bzw. mit $\mathfrak{k}$, so ergibt sich

$$(w_g [\mathfrak{f}\mathfrak{k}]) = 0 = (w_v [\mathfrak{f}\mathfrak{k}]) = (\mathfrak{s}\,[\mathfrak{f}\mathfrak{k}]) = 0 \tag{6}$$

falls $(w_g \mathfrak{k}) \neq 0$, also auch $(\mathfrak{f}\mathfrak{k}) \neq 0$ ist gemäß Gl. (5); ferner

$$\{a_g - 2(w_g \mathfrak{k})^2\}(\mathfrak{f}\mathfrak{k}) = -\, i\delta/a_v \cdot 2(w_v \mathfrak{k})\, w_t^2 \,, \tag{7}$$

$$2(w_g \mathfrak{k})(\mathfrak{f}\mathfrak{k}) = +\, i\delta/a_v \cdot \{a_g - 2(w_g \mathfrak{k})^2\} \,. \tag{8}$$

Die Gl. (7) und (8) sind nur in zwei Fällen miteinander verträglich: 1. wenn $(\mathfrak{f}\mathfrak{k}) = 0 = \delta$ ist. Dann ist nach Gl. (5) auch $(w_g \mathfrak{k}) = 0$; es liegt also der Fall vor, der bereits in § 3 behandelt ist. Allemal wenn aber 2. $(w_g \mathfrak{k}) \neq 0$ ist, also auch $(\mathfrak{f}\mathfrak{k})$ und δ nach Gl. (5), muß sein

$$\{a_g - 2(w_g \mathfrak{k})^2\}^2 + 4(w_g \mathfrak{k})(w_v \mathfrak{k})\, w_t^2 = 0 \,. \tag{9}$$

Diese Koppelunsggleichung für die Wellennormalenpaare geht unter Benutzung von Gl. (4) über in die kubische Gl.

$$16(a_g - a_v)\, w_t^6 - 8a_g(3a_g - 2a_v)\, w_t^4 + 8a_g^3\, w_t^2 - a_g^4 = 0. \tag{10}$$

Von den Tangentialkomponenten der Wellennormalenpaare sind nur ihre Richtungen willkürlich; ihre Beträge sind durch die Gl. (10) bestimmt, wenn auch dreideutig. Jede der drei Wurzeln ist, wie später erhellt, möglich und bestimmt einen physikalischen Vorgang, sofern außerdem noch der Koppelungsgl. (9) genügt wird. Mit w_t^2 sind vermöge der Beziehungen (4) auch die Quadrate der Normalkomponenten $(w_g \mathfrak{k})$ und $(w_v \mathfrak{k})$ mitbestimmt, aber nicht diese selbst und ihre Vorzeichen. Unter letzteren trifft eben die Koppelungsgleichung (9) die Auswahl.

Bemerkenswert ist noch, daß w_t^2 oder $(w_g \mathfrak{k})$ oder $(w_v \mathfrak{k})$ nicht verschwinden können. Letzteres hat Verrückungen normal zur Oberfläche zur Folge. Unsere Voraussetzung einer ebenen Oberfläche wird dadurch streng genommen verletzt, doch können wir die ganz geringe Wellung unbedenklich vernachlässigen.

Es sind weiter die Normalkomponenten der Scheerung $(\mathfrak{f}\mathfrak{k})$ und die Verdünnung δ nach den Gl. (7)/(8) miteinander verknüpft. Durch Zerlegung von $\mathfrak{w}$ nach $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{f}$ und $[\mathfrak{f}\mathfrak{k}]$ bekommen wir, Gl. (6) berücksichtigend, die Identität

$$\mathfrak{w}_t^2 \cdot \mathfrak{f}_t = -(\mathfrak{f}\mathfrak{k})(\mathfrak{w}_g\mathfrak{k}) \cdot \mathfrak{w}_t \,, \tag{11}$$

indem wir wieder mit dem Zeiger t die Tangentialkomponenten andeuten. Mit Hilfe der Gl. (8) und (3) läßt sie sich überführen in

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{f}_t &= -\frac{1}{2}\,\frac{a_g - 2(\mathfrak{w}_g\mathfrak{k})^2}{a_g - (\mathfrak{w}_g\mathfrak{k})^2} \cdot \frac{i\delta}{a_v} \cdot \mathfrak{w}_{vt} \,, \\ \text{oder auch} \\ &= \sqrt[2]{\frac{(\mathfrak{w}_g\mathfrak{k})(\mathfrak{w}_v\mathfrak{k})}{\mathfrak{w}_t^2}} \cdot \frac{i\delta}{a_v} \cdot \mathfrak{w}_{vt} \,, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

eine Beziehung, die wesentlich verschieden ist von der Gl. (5) in § 3. Aus den Gl. (7)/(8), (10) und (12) fließt nun der Satz: Bei gegebener Oberfläche $(\mathfrak{k})$, gegebenen Wellenparametern a_g und a_v und gegebener Verdünnung (δ) sind alle Bestimmungsstücke des kohärenten Wellenpaares (1) angebbar, wenn auch dreiwertig, sobald nur noch die Richtungen der Tangentialkomponenten der Verdünnungswelle angegeben werden.

Statt der Verdünnung können auch die Beträge der Tangentialscheerungsverrückung vorgegeben sein. Denn durch Quadrierung von (Gl. 11) und Berücksichtigung von Gl. (8) hat man

$$\frac{i\delta}{a_v} = \frac{\sqrt{\mathfrak{f}_t^3}}{\sqrt{(\mathfrak{w}_g\mathfrak{k})^3\,(\mathfrak{w}_v\mathfrak{k})^3}} \,. \tag{13}$$

Die Dreiwertigkeiten hängen zusammen mit den möglichen Größen und Vorzeichen der Normalkomponenten der Wellennormalenpaare, wie weiter unten gezeigt wird, und diese wieder sind abhängig von der Herkunft und Entstehungsweise der Wellen.

Bei gegebenem Oberflächenlot sowie den beiden Wellenparametern a_g und a_v bleiben also von den $8 + 6 = 14$ Bestimmungsstücken unseres Wellenpaares nur 4 willkürlich, woran man erkennen kann, wie straff sein Bau und wie stark seine Gebundenheit an die Oberfläche ist.

Wir gehen jetzt dazu über, die wesentlichen Züge des verwickelten Wellenbaues kennen zu lernen. Aus der Beziehung (12) läßt sich berechnen, daß die Elliptizität ε der Tangential-Scheerungsverrückung stets gleich ist derjenigen der Tangentialverdünnungsverrückung, nämlich

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\mathfrak{w}_t^2 \cdot \mathfrak{w}_t^{2*}}}{(\mathfrak{w}_t \mathfrak{w}_t^*)}; \tag{14}$$

auch decken sich die Ellipsenachsen. Es besteht aber ein Phasenunterschied. Auch die Elliptizität der Gesamt-Tangentialverrückung wird durch den Ausdruck (14) wiedergegeben. Da nach Gl. (10) unmöglich $\mathfrak{w}_t^2$ verschwinden kann, ist Kreispolarisation ($\varepsilon = 0$) der Tangentialschwingung ausgeschlossen. Diese ist geradlinig ($\varepsilon = 1$), nur wenn $\mathfrak{w}_t^*$ proportional $\mathfrak{w}_t$ ist, also nur wenn $\mathfrak{w}_t'$ und $\mathfrak{w}_t''$ einen gestreckten Winkel miteinander einschließen oder $\mathfrak{w}_t''$ verschwindet. Bemerkenswert ist, daß die Elliptizität von nichts anderem abhängig ist als von den Beträgen der tangentiellen Wellennormalenpaare $\mathfrak{w}_t$ und $\mathfrak{w}_t''$ sowie dem Winkel, den sie miteinander bilden. Erstere sind durch Gl. (10) dreideutig bestimmt, während der Winkel allein völlig willkürlich ist.

Für die Gesamtverrückung (1) haben wir an O die Form

$$\mathfrak{S} = 1/2\{\mathfrak{l} \cdot e^{-i(\mathfrak{w}\mathfrak{r})} \cdot e^{i\nu t} + \mathfrak{l}^* \cdot e^{+i(\mathfrak{w}^*\mathfrak{r})} \cdot e^{-i\nu^* t}\} \tag{15}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{l} &= a_g \frac{i\delta}{a_v}\left\{\frac{\mathfrak{w}_t}{2\,\mathfrak{w}_t^2} - \frac{(\mathfrak{w}_v \mathfrak{f})\,\mathfrak{f}}{a_g - 2(\mathfrak{w}_g \mathfrak{f})^2}\right\}, \\ &\text{oder auch} \\ &= a_g\left\{\frac{-\mathfrak{f}_t}{a_g - 2(\mathfrak{w}_g \mathfrak{f})^2} + \frac{(\mathfrak{f}\mathfrak{f})\,\mathfrak{f}}{2\,\mathfrak{w}_t^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Weder die Normalkomponente $\mathfrak{S}_k$ noch die Tangentialkomponente $\mathfrak{S}_t$ kann je verschwinden.

Wir bilden

$$\mathfrak{S}_t^2{}_{\max} + \mathfrak{S}_t^2{}_{\min} = e^{-i(\mathfrak{w}-\mathfrak{w}^*,\,\mathfrak{r})}(\mathfrak{l}_t \mathfrak{l}_t^*) = e^{2(\mathfrak{w}''\mathfrak{r})} \frac{a_g a_g^*}{a_v a_v^*} \frac{\delta\delta^*}{4} \frac{|\mathfrak{w}_t^2|}{\varepsilon},$$

indem wir aus (14) die Elliptizität ε einführen.

Auf gleichem Wege finden wir

$$\mathfrak{S}_k^2{}_{\max} = e^{2(\mathfrak{w}''\mathfrak{r})} \frac{|a_g|^2}{|a_v|^2} \frac{|\delta|^2}{4} \frac{|(\mathfrak{w}_v \mathfrak{f})|}{|(\mathfrak{w}_g \mathfrak{f})|} \cdot \frac{1}{|\mathfrak{w}_t^2|},$$

so daß

$$\frac{\mathfrak{S}_t^{\,3}{}_{\max} + \mathfrak{S}_t^{\,3}{}_{\min}}{\mathfrak{S}_h^{\,3}{}_{\max}} = \frac{1}{\varepsilon}\,\frac{|(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})|}{|(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k})|} \tag{17}$$

wird. Außerdem empfiehlt es sich, die Hauptwerte $\mathfrak{S}_{h\max}$, $\mathfrak{S}_{t\max}$, $\mathfrak{S}_{t\min}$ selbst und ihre Orientierung in einer permanenten Schwingung ausfindig zu machen. Wir finden mit Heranziehung der Koppelungsgleichung (9)

$$\mathfrak{S}_{t\max} = \frac{|a_g|}{|a_v|}\,\frac{|\delta|}{2\sqrt{|\mathfrak{w}_t^{\,2}|}}\cdot\frac{1}{2}\left\{\frac{\mathfrak{w}_t}{\sqrt{|\mathfrak{w}_t^{\,2}|}} + \frac{\mathfrak{w}_t^{\,*}}{\sqrt{|\mathfrak{w}_t^{\,2\,*}|}}\right\} e^{(\mathfrak{w}'' r)}, \tag{18}$$

$$\mathfrak{S}_{t\min} = \frac{|a_g|}{|a_v|}\,\frac{|\delta|}{2\sqrt{|\mathfrak{w}_t^{\,2}|}}\cdot\frac{1}{2i}\left\{\frac{\mathfrak{w}_t}{\sqrt{|\mathfrak{w}_t^{\,2}|}} - \frac{\mathfrak{w}_t^{\,*}}{\sqrt{|\mathfrak{w}_t^{\,2\,*}|}}\right\} e^{(\mathfrak{w}'' r)}, \tag{19}$$

$$\mathfrak{S}_{h\max} = -\frac{|a_g|}{|a_v|}\,\frac{|\delta|}{2\sqrt{|\mathfrak{w}_t^{\,2}|}}\sqrt{\frac{|(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k})|}{|(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})|}}\,\mathfrak{k}\cdot e^{(\mathfrak{w}'' r)}. \tag{20}$$

Daraus ergeben sich die Intensitätsverhältnisse

$$\frac{\left|\begin{smallmatrix}\mathfrak{S}_{t\max}\\ \min\end{smallmatrix}\right|}{|\mathfrak{S}_{h\max}|} = \sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon} \pm 1\right\}}\cdot\sqrt{\frac{|(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})|}{|(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k})|}}, \tag{21}$$

wenn wir wieder die Elliptizität ε der Tangentialverrückung einführen. Je näher die Elliptizität der Kreispolarisation ($\varepsilon = 0$) liegt, um so größer ist das Tangentialfeld im Verhältnis zum Normalfeld der Gesamtverrückung. Außerdem sind die Verhältnisse (17) und (21) abhängig von

$$|(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})|/|(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k})|\,.$$

Weiter unten wird entwickelt

$$\begin{cases} |(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})|^2 = \sqrt{(a_g' - \xi')^2 + (a_g'' - \xi'')^2}\,, \\ |(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k})|^2 = \sqrt{(a_v' - \xi')^2 + (a_v'' - \xi'')^2}\,, \end{cases} \tag{22}$$

wenn $\xi' + i\,\xi'' = \xi = \mathfrak{w}_t^{\,2}$ eine Wurzel der kubischen Gl. (10) ist. Zu Kontrollrechnungen und anderen Zwecken ist noch folgender Zusammenhang dienlich. Setzen wir

$$(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k}) = (1 + \lambda)\,(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})\,,$$

so liefert die Koppelungsgleichung (9) den Ausdruck

$$a_g + 4\,\lambda\,(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})^2\,\mathfrak{w}_t^{\,2} = 0\,.$$

Nun folgt aber aus den Beziehungen (4)

$$(a_g - a_v)/a_g = \varkappa = -\,(2 + \lambda)\,\lambda\,(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})^2/a_g\,,$$

so daß

$$\lambda = -2 + 4\,\varkappa\,\mathfrak{w}_t^2/a_g \tag{23}$$

wird, worin $\mathfrak{w}_t^2$ wie immer eine Wurzel der kubischen Gl. (10) ist. Dabei ist in konservativen Körpern

$$\varkappa = (\varepsilon_v + {}^1/_3\,\varepsilon_g)/(\varepsilon_v + {}^4/_3\,\varepsilon_g)$$

eine reelle Zahl, die zwischen 1 und 1/4 liegt. Es ist nun

$$\frac{(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})\,(\mathfrak{w}_g^*\,\mathfrak{k})}{(\mathfrak{w}_v\,\mathfrak{k})\,(\mathfrak{w}_v^*\,\mathfrak{k})} = \frac{1}{(1+\lambda')^2 + \lambda''^2} > 1\,,$$

wenn

$$-1 < \lambda'' < +1\,; \qquad |1+\lambda'| < |\sqrt{1-\lambda''^2}|$$

ist. Das sind die einzigen Bedingungen dafür, daß das Tangentialfeld stärker ist als das Normalfeld, aber auch daß $|\mathfrak{S}_{t\max}| > |\mathfrak{S}_{k\max}|$ ist. Sind sie nicht erfüllt, und das ist ebensowohl möglich, dann sind die Größenverhältnisse bei Strichpolarisation ($\varepsilon = 1$) der Tangentialschwingung die umgekehrten. Liegt indessen die Elliptizität in der Nähe der Kreispolarisation, dann können die genannten Verhältnisse wiederum größer als Eins sein.

Für die Phasenvoreilung der Normalverrückung gegen die Tangentialverrückung haben wir

$$\left\{\begin{aligned} \varphi_k - \varphi_t &= \frac{i}{4}\log\frac{(\mathfrak{w}_v^*\,\mathfrak{k})}{(\mathfrak{w}_v\,\mathfrak{k})}\,\frac{(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})}{(\mathfrak{w}_g^*\,\mathfrak{k})} = \frac{i}{4}\log\frac{1+\lambda^*}{1+\lambda}\,, \\ &= 1/2\ \text{arctang}\ \lambda''/(1+\lambda')\,. \end{aligned}\right. \tag{24}$$

Wir gehen jetzt weiter zur Berechnung der Wellenstrahlung an O. Daselbst ist die Spannung von der Form

$$\mathfrak{T} = 1/2\,\{\mathfrak{t}\cdot e^{-i(\mathfrak{w}\tau)}\cdot e^{i\nu t} + \mathfrak{t}^*\cdot e^{+i(\mathfrak{w}^*\tau)}\,e^{-i\nu^* t}\}\,, \tag{25}$$

worin $\mathfrak{t} = \mathfrak{t}_g + \mathfrak{t}_v$ nach den Gl. (11) und (12) in § 2 sowie mit den Entwicklungen unseres Paragraphen den Wert hat

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{t} = -\,i\varepsilon_g\frac{i\,\partial}{a_v}\Big\{&(a_g - 2a_v)\,\mathfrak{n} + 2(\mathfrak{w}_v\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{w}_v + (\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{n})\,\frac{a_g - 2(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})^2}{2\,(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})}\,\mathfrak{k} \\ &- (\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{n})\,\frac{a_g - 2(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})^2}{2\,\mathfrak{w}_t^2}\,\mathfrak{w}_t + \frac{a_g - 2(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})^2}{2\,(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})}\,(\mathfrak{n}\,\mathfrak{k})\,\mathfrak{w}_g \\ &- \frac{a_g - 2(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})^2}{2\,\mathfrak{w}_t^2}\,(\mathfrak{w}_t\,\mathfrak{n})\,\mathfrak{w}_g\Big\}\,. \end{aligned}\right. \tag{26}$$

Indem wir die Terme (25) und (15) für $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{S}$ gemäß Gl. (13) des § 2 über Kreuz skalar multiplizieren, erhalten

wir für permanente oder fast permanente Schwingungen die mittlere Strahlung in Richtung $\mathfrak{n}$

$$\overline{\mathfrak{R}_n} = e^{-2\{\nu'' t - (\mathfrak{w}'' \mathfrak{r})\}} \frac{1}{4i} \{\nu (\mathfrak{t}^* \mathfrak{l}) - \nu^* (\mathfrak{t} \mathfrak{l}^*)\}.$$

Da wegen der Oberflächenbedingung (2) die Strahlung $\mathfrak{R}$ parallel der O-Ebene verläuft, müssen bei der Berechnung von $\mathfrak{R}$ selbst die Glieder mit dem Faktor $(\mathfrak{n}\,\mathfrak{f})$ von vornherein verschwinden. So kommt es, daß mit den Gl. (16) und (26) trotz dem langen Ausdruck für $\mathfrak{t}$ sich $(\mathfrak{t}^* \mathfrak{l})$ als einfach herausstellt, nämlich

$$(\mathfrak{t}^* \mathfrak{l}) = \frac{\delta\, \delta^*}{a_v a_v^*} \frac{i \varepsilon_g^* a_g}{2} \left(\frac{a_g^* - 2 a_v^*}{\mathfrak{w}_t^2} \mathfrak{w}_t + \frac{(\mathfrak{w}_t \mathfrak{w}_t^*)}{|\mathfrak{w}_t^2|^2} a_g^* \mathfrak{w}_t^*, \mathfrak{n} \right),$$

nachdem ein drittes Glied wegen der Koppelungsgleichung (9) fortgefallen ist. Damit wird nun die Wellenstrahlung

$$(27) \quad \begin{cases} \overline{\mathfrak{R}} = \frac{1}{8} e^{-2\{\nu'' t - (\mathfrak{w}'' \mathfrak{r})\}} \frac{|\delta|^2}{|a_v|^2} \frac{1}{|\mathfrak{w}_t^2|^2} \{\sigma \mathfrak{w}_t + \sigma^* \mathfrak{w}_t^*\} \\ \text{mit} \\ \sigma = \nu \varepsilon_g^* a_g (a_g^* - 2 a_v^*) \mathfrak{w}_t^{2*} + \nu^* \varepsilon_g a_g a_g^* (\mathfrak{w}_t \mathfrak{w}_t^*). \end{cases}$$

Nur wenn $\mathfrak{w}_t^*$ proportional $\mathfrak{w}_t$ ist, also wenn die tangentielle Isodynamennormale $\mathfrak{w}_t''$ mit der tangentiellen Isophasennormalen $\mathfrak{w}_t'$ einen gestreckten Winkel macht oder nicht existiert, mit anderen Worten: bei Strichpolarisation des Tangentialfeldes der Gesamtverrückungen laufen die Phasen parallel der Strahlung. Sonst — und das sind die allgemeineren Fälle — fallen Strahlung, Phasen- und Amplitudengefälle auseinander.

Bei Strichpolarisation des Tangentialfeldes haben wir den uns durchaus ungewöhnlich anmutenden Fall, daß die Schwingung der tangentiellen Scheerungsverrückung ganz in Richtung der Strahlung vor sich geht. Sie überlagert sich der geradlinigen Schwingung der tangentiellen Verdünnungsverrückung, die ebenfalls in Richtung der Strahlung liegt, so daß man nach den bisherigen Anschauungen eine Verdünnungswelle vor sich zu haben glauben sollte.

Ebenso ungewohnt ist es uns, die Normalkomponente der Verdünnungswelle senkrecht zur Energieströmung stehend zu wissen. Sie überlagert sich der Normalkomponente der

Scheerungswelle, so daß wir den Eindruck einer Scheerungswelle bekommen sollten. Aber so liegen die Dinge keineswegs, wie weiter unten an einem Unterfall dargetan werden wird. Zunächst wollen wir in unserer Entwicklung von allgemeinen Beziehungen einmal fortfahren.

An der Gl. (12) entdecken wir die Merkwürdigkeit, daß $\mathfrak{f}_t$ und $i\delta/a_v \cdot \mathfrak{w}_{vt}$ einander proportional sind. Dies besagt: Die Tangentialkomponente der Scheerungswelle läßt sich als Verdünnungswelle auffassen, und die Tangentialkomponente der Verdünnungswelle als Scheerungswelle; denn sie sind wie solche gebaut. Dieselbe Merkwürdigkeit finden wir an der Gl. (7), wo $(\mathfrak{f}\mathfrak{k})$ und $i\delta/a_v \cdot (\mathfrak{w}_v\mathfrak{k})$ einander proportional auftreten. Auch hier ist ein Rollenwechsel möglich. Wir werden später sehen, daß er tatsächlich statthat.

Die beiden wahren tangentiellen Wellenkomponenten überlagern sich an O gemäß der Beziehung (12) zu

$$\frac{i\delta}{a_v}\mathfrak{w}_{vt} + \mathfrak{f}_t = \frac{i\delta}{a_v}\mathfrak{w}_{vt} \cdot \frac{a_g}{2\,\mathfrak{w}_t^2}, \tag{28a}$$

wenn wir die Tangentialkomponente der Scheerungswelle als Verdünnungswelle auffassen, aber auch

$$= -\mathfrak{f}_t \cdot \frac{a_g}{a_g - 2\,(\mathfrak{w}_g\mathfrak{k})^2}, \tag{28b}$$

wenn wir die Tangentialkomponente der Verdünnungswelle als Scheerungswelle auffassen. Ebenso überlagern sich die beiden wahren Normalkomponenten gemäß der Beziehung (7) zu

$$\frac{i\delta}{a_v}(\mathfrak{w}_v\mathfrak{k}) + (\mathfrak{f}\mathfrak{k}) = -\frac{i\delta}{a_v}(\mathfrak{w}_v\mathfrak{k}) \cdot \frac{a_g}{a_g - 2\,(\mathfrak{w}_g\mathfrak{k})^2}, \tag{29a}$$

wenn wir die Normalkomponente der Scheerungswelle als Verdünnungswelle ansehen, aber auch

$$= (\mathfrak{f}\mathfrak{k})\frac{a_g}{2\,\mathfrak{w}_t^2}, \tag{29b}$$

wenn wir die Normalkomponente der Verdünnungswelle als Scheerungswelle ansehen. Von diesen Beziehungen haben wir schon in (15) und (16) Gebrauch gemacht. Indem die zugehörigen Komponenten sich überlagern, können die Resultierenden stärker, aber auch schwächer ausfallen als diese Komponenten.

Für das Verhältnis der Intensität des resultierenden Tangentialfeldes zum resultierenden Normalfelde bekommen wir

$$(30)\quad \frac{\delta\,\delta^*/a_v\,a_v^* \cdot (\mathfrak{w}_t\,\mathfrak{w}_t^*)}{(\mathfrak{f}\,\mathfrak{k})(\mathfrak{f}^*\,\mathfrak{k})} = \frac{(\mathfrak{f}_t\,\mathfrak{f}_t^*)}{\delta\,\delta^*/a_v\,a_v^* \cdot (\mathfrak{w}_v\,\mathfrak{k})(\mathfrak{w}_v^*\,\mathfrak{k})} = \frac{1}{\varepsilon}\,\frac{|(\mathfrak{w}_g\,\mathfrak{k})|}{|(\mathfrak{w}_v\,\mathfrak{k})|}$$

nach der Formel (17).

Wir wenden uns jetzt der Geschwindigkeit zu, mit der die Phasen der Tangentialverrückungen senkrecht zu den Phasenebenen $(\mathfrak{w}_t'\,\mathfrak{r}) = \text{const}$ fortschreiten. Es sei ξ eine der drei Wurzeln der kubischen Gl. (10). Dann ist also

$$\mathfrak{w}_t'^2 - \mathfrak{w}_t''^2 = \xi'$$

und

$$2\,(\mathfrak{w}_t'\,\mathfrak{w}_t'') = \xi'',$$

somit

$$|\mathfrak{w}_t'| = \sqrt{1/2\,\{(\mathfrak{w}_t\,\mathfrak{w}_t^*) + \xi'\}};\quad \mathfrak{w}_t'' = \sqrt{1/2\,\{(\mathfrak{w}_t\,\mathfrak{w}_t^*) - \xi'\}}$$

mit

$$(\mathfrak{w}_t\,\mathfrak{w}_t^*) = \sqrt{\xi'^2 + \xi''^2/\cos^2\zeta},$$

worin ζ den oben schon angeführten Winkel bezeichnet, den $\mathfrak{w}_t'$ und $\mathfrak{w}_t''$ miteinander einschließen. Andererseits haben wir für die Elliptizität der Tangentialverrückungen nach Gl. (14)

$$(31)\quad \varepsilon = \sqrt{\frac{\xi'^2 + \xi''^2}{\xi'^2 + \xi''^2/\cos^2\zeta}},$$

so daß

$$(32)\quad |\mathfrak{w}_t'| = \sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\xi'^2 + \xi''^2} + \xi'\right\}};\quad |\mathfrak{w}_t''| = \sqrt{\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\xi'^2 + \xi''^2} - \xi'\right\}}.$$

Entsprechend wie oben bei der reinen Oberflächen-Scheerungswelle besteht auch hier eine Abhängigkeit des tangentiellen Phasen- und Amplitudengefälles von der Elliptizität des Tangentialfeldes. Diese überträgt sich weiter auch auf die kinematische Phasengeschwindigkeit $\omega = \nu'/|\mathfrak{w}_t'|$. Je mehr die Elliptizität von der Geradlinigkeit abweicht, um so kleiner ist diese Geschwindigkeit.

Alle entwickelten Größen sind, um es nochmals hervorzuheben, dreiwertig abhängig nur von den Wellenparametern a_g und a_v sowie von dem Winkel ζ, den die tangentielle Isophasennormale $\mathfrak{w}_t'$ und die tangentielle Isodynamennormale $\mathfrak{w}_t''$ miteinander einschließen.

Die kubische Gl. (10) geht mit den Abkürzungen

$$(33)\quad \mathfrak{w}_t^2 = \xi = a_g\,x$$

und

$$(34) \quad (a_g - a_v)/a_g = (1 + 1/3 \,.\, \varepsilon_g/\varepsilon_v)/(1 + 4/3 \,.\, \varepsilon_g/\varepsilon_v) = \varkappa$$

über in

$$(35) \quad x^3 - \left(1 + \frac{1}{2\varkappa}\right) x^2 + \frac{1}{2\varkappa} x - \frac{1}{16\varkappa} = 0,$$

welches sich durch die Substitution $x = y + 1/6 \,.\, (2 + 1/\varkappa)$ reduziert auf

$$(36) \begin{cases} y^3 + p\,y + q = 0 \quad \text{mit} \\ \qquad p = -1/3 + 1/(6\varkappa) - 1/(12\varkappa^2), \\ \qquad q = -2/27 - 1/(144\varkappa) + 1/(36\varkappa^2) - 1/(108\varkappa^3). \end{cases}$$

Die drei Wurzeln der Gl. (35) hängen nur ab von a_v/a_g, also nur von dem Verhältnis der beiden Elastizitätsmoduln ε_g und ε_v; die drei Wurzeln von w_i^2 indessen auch noch von $a_g = \nu^2 D/\varepsilon_g$. Die Abkürzung $\varkappa$ fällt für reelle Parameter vom Maximalwert Eins bei Inkompressibilität ($\varepsilon_g/\varepsilon_v = 0$) mit wachsendem $\varepsilon_g/\varepsilon_v$ monoton ab bis auf den Minimal- und Endwert 1/4 für $\varepsilon_g/\varepsilon_v = \infty$.

Im folgenden einige Werte der Diskriminante

$$D = (q/2)^2 + (p/3)^3$$

der reduzierten Gl. (36) für reelle $\varepsilon_g/\varepsilon_v = 3\,(1 - \varkappa)/(4\varkappa - 1)$.

$\varkappa$	$\varepsilon_g/\varepsilon_v$	D
1	0	+ 0,000 397 225
0,675	0,573	+ 0,000 000 147
2/3	3/5	− 0,000 002 6

Für $D > 0$, also unterhalb $\varepsilon_g/\varepsilon_v \cong 0{,}575$, existieren eine reelle und zwei konjugiert komplexe Wurzeln. Für $D \gtrless 0$, also oberhalb $\varepsilon_g/\varepsilon_v \cong 0{,}575$, drei reelle Wurzeln.

Einige Wurzelwerte in Abhängigkeit von dem reellen Verhältnis $\varepsilon_g/\varepsilon_v$ mögen hier Platz finden. (Siehe Tabelle I.)

Unsere Wurzeltabelle (p. 481), in der auch noch die zugehörigen Poissonschen Elastizitätszahlen μ

$$\mu = (1 - 2/3 \,.\, \varepsilon_g/\varepsilon_v)/(2 + 2/3 \,.\, \varepsilon_g/\varepsilon_v)$$

Aufnahme gefunden haben, umschreibt und unterteilt das Ausgangsgebiet zur Berechnung der möglichen Tangential- und Normalkomponenten für alle in Betracht kommenden reellen Werte von $\varepsilon_g/\varepsilon_v$.

Tabelle I.

$\varkappa$	s_p/s_s	μ
für 1	0	1/2
$x_\alpha = +1{,}09572$;	x_β und $x_\gamma = +0{,}20214 \pm i \cdot 0{,}12713$	
für 0,9	0,115	0,466
$x_\alpha = +1{,}11215$;	x_β und $x_\gamma = +0{,}22170 \pm i \cdot 0{,}11528$	
für 0,8	0,273	0,333
$x_\alpha = +1{,}18493$;	x_β und $x_\gamma = +0{,}24504 \pm i \cdot 0{,}09358$	
für 0,7	0,500	0,286
$x_\alpha = +1{,}16799$;	x_β und $x_\gamma = +0{,}27315 \pm i \cdot 0{,}04333$	
für 0,675	0,573	0,259
$x_\alpha = +1{,}178395$;	$x_\beta = x_\gamma = +0{,}281173$	
für 0,666	3/5	1/4
$x_\alpha = +1{,}18302$;	$x_\beta = +0{,}25006$;	$x_\gamma = +0{,}31692$
für 0,61	0,813	0,167
$x_\alpha = +1{,}21448$;	$x_\beta = +0{,}21959$;	$x_\gamma = +0{,}38561$
für 0,60	0,857	0,166
$x_\alpha = +1{,}220466$;	$x_\beta = +0{,}218947$;	$x_\gamma = +0{,}398926$
für 0,59	0,904	0,158
$x_\alpha = +1{,}22725$;	$x_\beta = +0{,}21087$;	$x_\gamma = +0{,}40933$
für 0,5	1,500	0
$x_\alpha = +1{,}30998$;	$x_\beta = +0{,}19341$;	$x_\gamma = +0{,}49664$
für 0,4	3	
$x_\alpha = +1{,}47378$;	$x_\beta = +0{,}17689$;	$x_\gamma = +0{,}59933$
für 0,25	∞	
$x_\alpha = +2{,}1072$;	$x_\beta = +0{,}16246$;	$x_\gamma = +0{,}7304$

Was nun die Normalkomponenten der Wellennormalenpaare $\mathfrak{w}_g$ und $\mathfrak{w}_v$ anbelangt, so sind ihre Quadrate bestimmt durch die Gl. (4), nämlich durch

$$a_g' - (\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})^2 + (\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k})^2 = \xi' = a_v' - (\mathfrak{w}_v' \mathfrak{k})^2 + (\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{k})^2$$
$$a_g'' - 2\,(\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})\,(\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k}) \quad = \xi'' = a_v'' - 2\,(\mathfrak{w}_v' \mathfrak{k})\,(\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{k})\,.$$

Wir finden hieraus

$$(37)\quad (\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})^2 = 1/2 \left\{ \sqrt{(a_g' - \xi')^2 + (a_g'' - \xi'')^2} + (a_g' - \xi') \right\},$$

$$(38)\quad (\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k})^2 = 1/2 \left\{ \sqrt{(a_g' - \xi')^2 + (a_g'' - \xi'')^2} - (a_g' - \xi') \right\},$$

worin sich die Wurzelvorzeichen entsprechen müssen. Ebenso in

$$(39)\quad (\mathfrak{w}_v' \mathfrak{k})^2 = 1/2 \left\{ \sqrt{(a_v' - \xi')^2 + (a_v'' - \xi'')^2} + (a_v' - \xi') \right\},$$

$$(40)\quad (\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{k})^2 = 1/2 \left\{ \sqrt{(a_v' - \xi')^2 + (a_v'' - \xi'')^2} - (a_v' - \xi') \right\}.$$

Da diese Ausdrücke nun aber nicht negativ ausfallen dürfen, folgt, daß nur die positiven Wurzelzeichen gelten können. Wenn a_g und a_v reell und positiv sind, ist

(41) $(\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})^2 \gtrless (\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k})^2$, wenn $\xi' \lesseqgtr a_g'$, also $x' \lesseqgtr 1$ ist

(42) $(\mathfrak{w}_v' \mathfrak{k})^2 \gtrless (\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{k})^2$, wenn $\xi' \lesseqgtr a_v'$, also $x' \lesseqgtr (1-x)$ ist.

Im Unterfall: $a_g'' = 0$; $\xi'' = 0$ ergibt sich aus (37) und (38), falls $a_g' - \xi' > 0$,

(43) $$(\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})^2 = a_g' - \xi' \; ; \quad (\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k})^2 = 0$$

und für $a_g' - \xi' < 0$

(44) $$(\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})^2 = 0 \; ; \quad (\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k})^2 = |a_g' - \xi'| \; .$$

Im Unterfall: $a_v'' = 0$; $\xi'' = 0$ haben wir aus (39) und (40), falls $a_v' - \xi' > 0$

(45) $$(\mathfrak{w}_v' \mathfrak{k})^2 = a_v' - \xi' \; ; \quad (\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{k})^2 = 0$$

und für $a_v' - \xi' < 0$

(46) $$(\mathfrak{w}_v' \mathfrak{k})^2 = 0 \; ; \quad (\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{k})^2 = |a_v' - \xi'| \; .$$

Die Normalkomponenten selbst werden durch Wurzelziehungen aus den Formeln (37) bis (40) gewonnen. Dabei ist aber zu betrachten, daß die Vorzeichen nicht ganz voneinander unabhängig sind, vielmehr der Koppelungsgleichung (9) zu genügen haben, die wir wegen den Gl. (4) auch schreiben können

(47) $$\{-a_g + 2\mathfrak{w}_i^2\}^2 = -4(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k})\mathfrak{w}_i^2 \; .$$

Wir gehen jetzt über zur Erläuterung der gewonnenen Beziehungen. Dabei halten wir uns an folgendem Unterfall; auch dann noch sind die Formeln verwickelt genug.

Ein Unterfall (*U*). Es sei $a_g'' = 0 = a_v''$; es werde also vorausgesetzt, daß $\nu'' = 0$, die Schwingungen also permanent seien und daß die beiden Elastizitätsmoduln ε_g und ε_v reell seien, das Wellenpaar also durch einen konservativen Körper laufe.

Die Wellenparameter a_g und a_v sind jetzt reell und positiv; es wird somit $\varkappa = 1 - a_v/a_g$ reell, sowie $\xi' = a_g x'$; $\xi'' = a_g x''$. Setzen wir abkürzend $(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})(\mathfrak{w}_v \mathfrak{k})/a_g = z$, so stellt sich uns die Beziehung (47) mit der Abkürzung (33) in der Form dar

(48) $$\begin{cases} x'x'' - x'x' = \frac{1}{4}(1-2x')^2 - x''^2 = \varrho, \\ x''x' + x'x'' = (1-2x')x'' \qquad = \sigma x'', \end{cases}$$

wobei nach unserer Wurzeltabelle I x' ϱ und σ stets positiv sind und z' und z'' die Werte haben

$$z' = -1/a_g \cdot \{(w_g'' f)(w_v'' f) - (w_g' f)(w_v' f)\}, \tag{49}$$

$$z'' = 1/a_g \cdot \{(w_g'' f)(w_v' f) + (w_g' f)(w_v'' f)\}. \tag{50}$$

Aus (48) ergibt sich

$$\begin{cases} z' = -\dfrac{2\varrho x' - \sigma x''^2}{(x' + x'')^2 + (x' - x'')^2}; \\ z'' = 2x'' \dfrac{\varrho + \sigma x'}{(x' + x'')^2 + (x' - x'')^2}. \end{cases} \tag{51}$$

Die reellen Wurzeln ($x'' = 0$) verlangen $z'' = 0$ und $z' < 0$. Mit diesen Bedingungen lassen sich aus (49) und (50) mit Berücksichtigung der Beziehungen (43)—(46) folgende zwei Untergebiete abstecken.

Das U_1-Gebiet. $x = x_\alpha > 1$;

$$(w_g' f) = 0; \quad (w_g'' f) = \pm\sqrt{|a_g - \xi'|} = \pm\sqrt{a_g(x_\alpha - 1)},$$

$$(w_v' f) = 0; \quad (w_v'' f) = \pm\sqrt{|a_v - \xi'|} = \pm\sqrt{a_g(x_\alpha - 1 + \varkappa)}.$$

Ein Wellenpaar, das diese Bedingungen erfüllt, soll ein α-Wellenpaar heißen.

Das U_2-Gebiet. $0 < x_\beta$ und $x_\gamma < 1 - \varkappa$;

$$(w_g' f) = \pm\sqrt{a_\varsigma - \xi'} = \pm\sqrt{a_g(1 - x_{\beta,\gamma})}; \qquad (w_g'' f) = 0,$$

$$(w_v' f) = \mp\sqrt{a_v - \xi'} = \mp\sqrt{a_g(1 - \varkappa - x_{\beta,\gamma})}; \quad (w_v'' f) = 0.$$

In diesem Gebiete gelten zwei Wurzelwerte x_β und x_γ, gibt es also zwei verschiedene Beträge der tangentiellen Wellennormalen. Wir unterscheiden dementsprechend das β- und das γ-Wellenpaar. Die oberen und unteren Vorzeichen aller Wurzelpaare in U_1 sollen zusammengehören und ebenso in U_2.

Unmöglich sind die Kombinationen: $(w_g' f) = 0 = (w_v'' f)$ oder $(w_g'' f) = 0 = (w_v' f)$. Infolgedessen sind auch Wurzelwerte zwischen 1 und $1 - \varkappa$ unmöglich. Nach unserer Wurzeltabelle treten solche auch nicht auf; die x_γ bewegen sich aber hart an der Grenze $1 - \varkappa$.

Was die komplexen Wurzeln anbelangt, so läßt sich zunächst zeigen, daß man zu der konjugierten gelangt, wenn man entweder die Vorzeichen von $(w_g' f)$ und $(w_v' f)$ ändert oder die von $(w_g'' f)$ und $(w_v'' f)$. Ersetzt man nämlich bei ungeändertem x' den imaginären Teil $i x''$ durch $-i x''$, so

muß nach den Gl. (51) z'' durch $-z''$ ersetzt werden, während z' ungeändert bleibt.

Nach unserer Wurzeltabelle I ist z' stets negativ, und x'' wechselt nur mit z'' sein Vorzeichen. Wir haben daher für beide komplexe Wurzeln den Satz: Nur diejenigen Vorzeichen der vier Normalkomponenten $(\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})$, $\mathfrak{w}_e' \mathfrak{k})$, $(\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k})$, $(\mathfrak{w}_e'' \mathfrak{k})$ sind mit der Koppelungsgleichung (9) verträglich, die z' in Gl. (51) negativ ausfallen lassen, was mit Hilfe der Gl. (37) bis (40) feststellbar ist. Mit diesen Vorzeichen ergibt sich weiter das Vorzeichen von z'', mit welchem das von x'' nun übereinstimmen muß.

Ist beispielsweise $(\mathfrak{w}_g' \mathfrak{k})$ oder $(\mathfrak{w}_e' \mathfrak{k})$ negativ, hingegen $(\mathfrak{w}_g'' \mathfrak{k})$ und $(\mathfrak{w}_e'' \mathfrak{k})$ positiv oder negativ, dann ist sicher z' negativ, wie es sein soll.

Beide Wurzeln zugleich unter denselben Bedingungen sind natürlich unmöglich. Die eine komplexe Wurzel unterscheidet sich von der anderen lediglich dadurch, daß entweder die Normalkomponenten der beiden Phasengefälle entgegengesetzt gleich sind, oder die Normalkomponenten der beiden Amplitudengefälle. Dementsprechend haben wir auch im Gebiete der komplexen Wurzeln, dem U_3-Gebiete, zwei mögliche Oberflächenwellen, nämlich das β- und das γ-Wellenpaar in Fortsetzung aus dem U_2-Gebiet.

Jede der drei Wurzeln der kubischen Gl. (10) ist also möglich, die Vorzeichen der vier Normalkomponenten der beiden Wellennormalenpaare unterliegen aber gewissen Bedingungen. Anmerken wollen wir noch, daß nach den Formeln (37)—(40) in unserem Unterfall ist

$$(52) \qquad \begin{cases} |(\mathfrak{w}_g \mathfrak{k})| = \sqrt[3]{a_g}\ \sqrt[4]{(1-x')^2 + x''^2}\,; \\ |(\mathfrak{w}_e \mathfrak{k})| = \sqrt[3]{a_g}\ \sqrt[4]{(1-x-x')^2 + x''^2}\,. \end{cases}$$

Wir wollen nun für unseren Unterfall die Phasen- und Amplitudengefälle in den drei Wellenpaaren sowie das damit zusammenhängende mit Hilfe unserer Wurzeltabelle I näher bestimmen.

Im U_1- und U_2-Gebiete ist $\mathfrak{w}_t'' = 0$. Die Tangentialschwingung im α-Wellenpaar sowie im β- und γ-Wellenpaar für einen Körper, dessen μ unterhalb 0,259 liegt, kann nach

Gl. (31) nur geradlinig erfolgen. Infolgedessen geht nach Gl. (27) die Strahlung in Richtung der tangentiellen Isophasennormalen $\mathfrak{w}_t'$; auch besteht nach der Formel (24) kein Phasenunterschied zwischen der Tangential- und der Normalschwingung. Die kinematische Phasengeschwindigkeit ist nach Gl. (32) $\omega = \omega_g/\sqrt{x}$, wenn $\omega_g = \sqrt{\varepsilon_g/D}$ diejenige der strichpolarisierten reinen Oberflächen-Scheerungswelle bezeichnet. Im U_1-Gebiete, wo die beiden Phasengefälle parallel zur Oberfläche gerichtet sind, liegen die Amplitudengefälle senkrecht zur Oberfläche; im U_2-Gebiete, wo die beiden Phasengefälle stets die Oberfläche zwischen sich haben, existieren Amplitudengefälle überhaupt nicht.

Im U_3-Gebiete ist $\mathfrak{w}_t'' \neq 0$. Also tritt im β- und im γ-Wellenpaar für einen Körper, dessen μ oberhalb 0,259 liegt, nach Gl. (31) Elliptizität der Tangentialschwingung auf, allemal wenn $\mathfrak{w}_t''$ nicht gerade einen gestreckten Winkel mit $\mathfrak{w}_t'$ macht. Infolgedessen weicht die Strahlung von der Richtung der tangentiellen Isophasennormalen ab; auch besteht ein Phasenunterschied zwischen der Tangential- und der Normalschwingung.

Für die tangentielle Phasen- und Amplitudengefälle haben wir jetzt

$$(53)\qquad \begin{cases} |\mathfrak{w}_t'| = \sqrt{a_g/2\left\{\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{x'^2+x''^2}+x'\right\}}\ ; \\ |\mathfrak{w}_t''| = \sqrt{a_g/2\left\{\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{x'^2+x''^2}-x'\right\}}\ . \end{cases}$$

und für die kinematische Phasengeschwindigkeit

$$(54)\qquad \omega = \sqrt{\varepsilon_1/D}\Big/\sqrt{1/2\left\{1/\varepsilon\sqrt{x'^2+x''^2}+x'\right\}}\ .$$

Die α-Wellenpaare haben somit kleinere Geschwindigkeiten als die Oberflächen-Scheerungswelle, und zwar finden wir für

Tabelle II.

μ	1/2	1/4	0
ω_α	0,96 ω_g	0,92 ω_g	0,87 ω_g

Die β- und die γ-Wellenpaare haben größere Geschwindigkeiten als die Oberflächen-Scheerungswelle.

Wir finden — Tabelle III — für $\mu > 0{,}259$ und $\varepsilon = 1$

μ	1/2	1/3	0,286
$\omega_\beta = \omega_\gamma$	2,09 ω_s	1,99 ω_s	1,91 ω_s

und für $\mu \leqq 0{,}259$

μ	0,259	1/4	0
ω_β	1,89 ω_s	2,0 ω_s	2,27 ω_s
ω_γ		1,78 ω_s	1,41 ω_s

Bei den sogenannten „Dehnungswellen" in eindimensionalen begrenzten Körpern wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Volumänderungen gegeben durch

$$\sqrt{E/D} = \sqrt{2(1+\mu)} \cdot \omega_s .$$

Daraus ergibt sich für „Dehnungswellen" folgende Abhängigkeit von der Elastizitätszahl μ

Tabelle IV.

μ	1/2	1/3	0,286	1/4	0
$\sqrt{2(1+\mu)}\,\omega_s$	1,73 ω_s	1,63 ω_s	1,60 ω_s	1,58 ω_s	1,41 ω_s

Man bemerkt, daß von etwa $\mu = 1/4$ ab bis $\mu = 0$, also bei den festesten Körpern, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Dehnungswellen sich denen der γ-Wellenpaare annähern.

Wegen der Gl. (4) und (5) in § 2 muß in unserem Unterfall sein

$$(55) \qquad \begin{cases} (\mathfrak{w}_s' \mathfrak{w}_s'') = 0 = (\mathfrak{w}_t' \mathfrak{w}_t'') + (\mathfrak{w}_s' \mathfrak{f})(\mathfrak{w}_s'' \mathfrak{f}) \\ (\mathfrak{w}_v' \mathfrak{w}_v'') = 0 = (\mathfrak{w}_t' \mathfrak{w}_t'') + (\mathfrak{w}_v' \mathfrak{f})(\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{f}) \end{cases}$$

Im U_2-Gebiet sind sonach $\mathfrak{w}_s''$ und $\mathfrak{w}_v''$ nicht vorhanden; Amplitudengefälle existieren nicht. Jede der beiden gekoppelten Wellen, die das Wellenpaar bilden, ist also eine einfache Welle. Im U_1- und im U_3-Gebiete dagegen existieren $\mathfrak{w}_s''$ und $\mathfrak{w}_v''$, müssen daher senkrecht zu $\mathfrak{w}_s'$ bzw. $\mathfrak{w}_v'$ stehen. Es treten somit hier die Faktoren $e^{(\mathfrak{w}_s'' \mathfrak{r})}$ bzw. $e^{(\mathfrak{w}_v'' \mathfrak{r})}$ auf, die besagen, daß die Amplituden in Richtung von $-\mathfrak{w}_s''$ bzw. $-\mathfrak{w}_v''$ senkrecht zu den betreffenden Phasenrichtungen abfallen, was aber nur im Falle der Strichpolarisation der Tangentialverrückungen

heißt: senkrecht zur Wellenstrahlung. Das Vorkommen des wellenlöschenden Faktors $e^{(\mathfrak{w}''\mathfrak{x})}$ in einer Planwelle, die durch einen konservativen Körper läuft, ist uns nicht neu: wir kennen es schon im Gebiete der Strahlumbiegung einer einfallenden Welle bei Totalreflexion. Während aber dort im wesentlichen eine Energiependelung statthat, haben wir hier, im U_1- und U_2-Gebiete, ein unbehindertes Fortströmen und gebundenes Ausbreiten der Energie entlang der Oberfläche.

In den Formeln (17), (21) und (30) über das Verhältnis des Tangentialfeldes der Gesamtverrückung zum Normalfelde ist neben der Elliptizität nur noch das Verhältniss

$$|(\mathfrak{w}_s \mathfrak{k})| / |(\mathfrak{w}_s \mathfrak{k})|$$

gemäß (22) maßgebend.

Unter Benutzung der Formeln (52) sowie der Wurzeltabelle I ergibt sich folgende interessante Tabelle V.

Tabelle V.

$\varepsilon_p/\varepsilon_s$	μ	$\lvert(\mathfrak{w}_s \mathfrak{k})\rvert / \lvert(\mathfrak{w}_s \mathfrak{k})\rvert$		
		α-Wellenpaar	β-Wellenpaar	γ-Wellenpaar
		U_1-Gebiet	U_2-Gebiet	
0	1/2	0,2956	1,8404	
0,115	0,466	0,3329	2,1668	
0,273	1/3	0,3799	2,7089	
0,500	0,286	0,4340	3,7790	
0,573	0,259	0,4572	4,0500	
			U_2-Gebiet	U_3-Gebiet
0,600	1/4	0,4641	3,0008	6,450
0,813	0,167	0,5100	2,1423	11,880
0,857	1/6	0,5184	2,0555	23,657
0,904	0,153	0,5273	1,9679	29,692
1,500	0	0,6186	1,6220	12,289

Multiplizieren wir diese Werte mit der reziproken Elliptizität $1/\varepsilon$, die aber im U_1- und U_2-Gebiete gleich Eins ist, so erhalten wir $(\mathfrak{S}_t^2{}_{\max} + \mathfrak{S}_t^2{}_{\min}) : \mathfrak{S}_k^2{}_{\max}$ in der Form (17) oder (30).

Nun können wir die Wirkung der Überlagerung und des Rollenwechsels in der Verdünnungswelle sowie in der Scheerungswelle mit Erfolg untersuchen. Es werden sich uns seltsame Charakterzüge in unseren drei Wellenpaaren offenbaren.

Multiplizieren wir die rechten Seiten der Gl. (28) und (29) mit ihren konjugierten Ausdrücken, so bekommen wir

die Quadrate der Intensitäten der Gesamtverrückungen. Dabei treten zwei Faktoren auf. Der eine

$$\frac{a_\varrho\, a_\varrho^*}{w_r^2\, w_r^{2*}}$$

hat den Wert

$$\frac{1}{4\,(x'^2 + x''^2)};$$

er ist im U_1-Gebiet kleiner als Eins, dagegen im U_2- und U_3-Gebiet größer als Eins. Der zweite Faktor

$$\frac{a_\varrho}{a_\varrho - 2\,(w_\varrho\, \mathfrak{k})^2} \cdot \frac{a_\varrho^*}{a_\varrho^* - 2\,(w_\varrho^*\, \mathfrak{k})^2}$$

geht mit Hilfe der Koppelungsgleichung (9) über in

$$\frac{a_\varrho\, a_\varrho^*}{4\sqrt{(w_\varrho\, \mathfrak{k})\,(w_\varrho^*\, \mathfrak{k})\,(w_\varrho\, \mathfrak{k})\,(w_\varrho^*\, \mathfrak{k})\, w_r^2\, w_r^{2*}}} = \frac{1}{4\,|x|\sqrt[4]{[(1-x')^2 + x''^2]\cdot[(1-x-x')^2 + x''^2]}},$$

die Formel (52) berücksichtigend, ein Wert, der nach unserer Wurzeltabelle I in allen drei Gebieten größer als Eins ist. Wir sehen jetzt an den Beziehungen (28) und (29), daß bei dem β- und dem γ-Wellenpaar durch Überlagerung allgemein eine Verstärkung der einzelnen Komponenten statthat. Anders dagegen im α-Wellenpaar: Spielt in ihm $\mathfrak{k}_t$ die Rolle einer Verdünnungswelle, dann findet Schwächung dieser Verdünnungswelle statt. Spielt $i\,\delta/a_\varrho \,.\, w_{\varrho t}$ die Rolle einer Scheerungswelle, dann bewirkt sie als solche eine Verstärkung dieser Scheerungswelle. Und weiter in den Normalkomponenten: Spielt die Normalkomponente $(\mathfrak{k}\,\mathfrak{k})$ die Rolle einer Verdünnungswelle, dann bewirkt sie als solche eine Verstärkung dieser Verdünnungswelle; spielt dagegen $i\,\delta/a_\varrho \,.\, (w_\varrho\, \mathfrak{k})$ die Rolle einer Scheerungswelle, dann findet Schwächung dieser Scheerungswelle statt.

Welche von diesen Möglichkeiten treten nun wirklich ein? Darüber gibt uns die Beziehung (30) in Gemeinschaft mit (54) und der Tab. V Auskunft. Danach ist in dem α-Wellenpaar das Normalfeld größer als das Tangentialfeld; etwa 3,4mal bei gallertartigen Körpern ($\mu \sim \frac{1}{4}$) bis herab zu etwa 1,6mal bei den festesten Körpern ($\mu = 0$). Parallel dazu nimmt auch seine Phasengeschwindigkeit ω_α ab; sie bleibt

dabei jedoch in der Nähe derjenigen der reinen Oberflächen-Scheerungswelle des § 3, und zwar etwas unterhalb derselben. Es herrscht also mit einer Geschwindigkeit annähernd derjenigen einer Scheerungswelle das Normalfeld vor, das deshalb als Scheerungsfeld aufgefaßt wird. Es kommt sonach in der Beziehung (30) nur das linke Verhältnis in Frage, d. h. die wahre tangentielle Scheerungskomponente mit ihren Verrückungen in Richtung der Strahlung tritt in der Rolle einer Verdünnungswelle auf, diese schwächend, und die wahre Normalkomponente der Verdünnungswelle mit ihren Verrückungen senkrecht zur Strahlung spielt die Rolle einer Scheerungswelle, diese schwächend! Das α-Wellenpaar macht daher bei Strichpolarisation des Tangentialfeldes den Eindruck einer senkrecht zur Oberfläche schwingenden Scheerungswelle, die aber von nicht unbeträchtlichen tangentialschwingenden Verdünnungen begleitet ist.

Für das β- und das γ-Wellenpaar liegen die Phasengeschwindigkeiten merklich ab von derjenigen der reinen Oberflächen-Scheerungswelle. Sie liegen vielmehr oberhalb derselben, und zwar in der Nähe von „Dehnungswellen"; man vergleiche unsere Gegenüberstellung auf p. 486. Ferner sind für sie die Intensitätsverhältnisse (17) und (21) ausweislich der Tab. V stets größer als Eins. Bei gallertartigen Körpern ($\mu \sim \frac{1}{2}$) ist der Unterschied gering. Er steigert sich zu einem Maximalwert, der für das β-Wellenpaar bei $\mu = 0{,}259$ liegt, um dann bei den festesten Körpern ($\mu \sim 0$) wieder fast auf ungefähr den Anfangswert abzufallen. In dem γ-Wellenpaar können bei den festesten Körpern die Unterschiede wesentlich größer sein, wobei das Maximum etwa bei $\mu = 0{,}153$ liegt. Es herrscht also in beiden Wellenpaaren das Tangentialfeld wesentlich vor mit Geschwindigkeiten annähernd denjenigen von „Dehnungswellen", in deren Theorie Volumänderungen in erster Linie berücksichtigt werden. Es kann also in der Beziehung (30) nicht das rechte Verhältnis in Frage kommen, sonach nur das linke, d. h. die wahre tangentielle Scheerungswelle mit ihren Verrückungen in Richtung der Strahlung muß sich als Verdünnungswelle aufspielen, diese verstärkend, während die wahre Normalkomponente der Verdünnungswelle mit ihren Verrückungen senk-

recht zur Wellenstrahlung sich als Scheerungswelle ausgeben muß, diese verstärkend.

Das β-Wellenpaar sowohl als insbesondere das γ-Wellenpaar machen daher den Eindruck von in der Oberfläche schwingenden Verdünnungswellen, die von mäßigen Scheerungen senkrecht zur Oberfläche begleitet sind.

Die Erscheinung ist um so ausgeprägter, je kleiner die Elliptizität des Tangentialfeldes ist.

Eine Abweichung von der Strichpolarisation tritt außerhalb unseres Unterfalles (U) nach Gl. (81) immer auf, wenn ζ nicht gerade ein gestreckter Winkel ist. Auch im α-Wellenpaar. Hier aber kann sich der Eindruck dadurch völlig ändern, indem das Verhältnis (17) durch kleineres ε größer als Eins wird; bei $\mu = \frac{1}{4}$ wäre dazu nur nötig, daß ε unterhalb $\frac{1}{2}$ liegt. Die Geschwindigkeit, obgleich durch die Elliptizität gemäß der Formel (82) herabgedrückt, ist doch diejenige einer Scheerungswelle; denn auch deren Geschwindigkeit geht nach demselben Gesetze mit fallendem ε zurück nach der Formel (8) des § 3. Es herrscht also, außerhalb unseres Unterfalles, bei kleineren ε auch jetzt im Gesamteindruck die Scheerungswelle vor, die aber nun tangential schwingt. Jetzt kommt in der Beziehung (30) das rechte Verhältnis in Frage, d. h. die wahre tangentielle Verdünnungskomponente spielt die Rolle einer Scheerungswelle, diese verstärkend und die wahre Normalkomponente der Scheerungswelle die Rolle einer Verdünnungswelle, diese verstärkend.

Das α-Wellenpaar macht daher — außerhalb unseres Unterfalles — in der Nähe der Kreispolarisation des Tangentialfeldes den Eindruck einer tangential schwingenden Scheerungswelle, die von normal schwingenden Verdünnungen begleitet ist.

Wir können nunmehr unsere Untersuchung über den eigenartigen Bau dieser Oberflächen-Planwellen abschließen. Noch sind wir aber eine Stellungnahme zur Rayleigh-Theorie schuldig.

Diese setzt von vornherein fest:

1. Daß die Normalkomponenten $(\mathfrak{w}_\varrho' f)$ und $(\mathfrak{w}_\varrho' f)$ verschwinden, daß also die Phasengefälle in den beiden Wellen, die das Wellenpaar ausmachen, tangential liegen.

2. Daß $\mathfrak{w}_t''$ verschwindet, also die Amplitudengefälle senkrecht zur Oberfläche liegen; und

3. Daß diese nach dem Innern des Körpers gerichtet sind.

Diese willkürlichen Festsetzungen erweisen sich aus unserer allgemeinen Theorie heraus als zulässig; sie stellen aber nur eine Möglichkeit in unserem Unterfall dar, nämlich die Möglichkeit (U_1). Dabei ist die dritte Festsetzung noch eine unnötige Beschränkung, indem die Amplituden auch umgekehrt, nach der Oberfläche zu, abnehmen dürfen.

Die „Rayleighwelle" ist also unser α-Wellenpaar für permanente Schwingungen und konservative Körper mit Amplitudenabnahmen binnenwärts.

Diese spezielle Form läßt nicht vermuten, daß bei Oberflächenwellen die Phasengeschwindigkeit von der Elliptizität des Tangentialfeldes abhängig ist.

§ 5. Zusammenfassung und Schlußbemerkungen.

Im Gegensatz zur bisherigen Meinung wird aufgewiesen, daß es drei Typen von elastischen Oberflächenwellen gibt, Erstens die reine Scheerungswelle. Sodann die reine Verdünnungswelle, deren Amplitudenabnahme jedoch so stark ist, daß sie nur lokale Wirkung hat. So bedeutungslos sie demnach an und für sich ist, so beträchtlich wirkt sie in Verbindung mit der Scheerungswelle, sobald beide gemeinsame Schwingungsform haben. Es besteht dann drittens das durch die Bedingung der druckfreien Oberfläche gekoppelte Scheerungs-Verdünnungswellenpaar, das ein von den beiden Komponenten völlig verschiedenes Gepräge hat.

In der reinen Scheerungswelle (§ 3) liegen die Verrückungen nur parallel der Oberfläche, aber auch das Wellennormalenpaar. Phasen- und Amplitudengefälle sowie Phasengeschwindigkeit und Wellenlänge sind von der Elliptizität der Verrückungen abhängig. Bei gegebener Lage der Oberfläche und gegebenem Wellenparameter a_s ist diese gebundene Welle durch 4 reell-skalare Stücke bestimmt, wohingegen in einer freien Welle 8 Stücke zur Verfügung stehen.

Der Typ des Wellenpaares (§ 4) zeichnet sich durch besonders straffen, aber auch verwickelten Wellenbau vor dem vorangehenden aus. Bei gegebener Oberfläche sowie bei gegebenen Wellenparametern a_s und a_v bleiben von den 14 Bestimmungsstücken in dem an die Oberfläche gebundenen Wellenpaar nur 4 willkürlich. Dabei spielt eine Rolle der Winkel ζ, den die tangentielle Isophasennormale mit der

tangentiellen Isodynamennormalen einschließt. Er ist durch die Entstehungsweise und Herkunft des Wellenpaares bestimmt; hier wo wir nur das Ankommende untersuchen, ist er als willkürlich gegeben anzusehen. Die sonstige Abhängigkeit des Wellenbaues ist in allen Einzelheiten eine dreiwertige, denn die Koppelungsbedingung für Druckfreiheit der Oberfläche führt auf eine kubische Gleichung für das Quadrat der Tangentialkomponente des Wellennormalenpaares. Dementsprechend müssen wir drei Arten unterscheiden, die wir das α-, β- und γ-Wellenpaar benennen. Auch in ihnen sind wie bei der Oberflächen-Scheerungswelle Phasen- und Amplitudengefälle und deshalb auch Phasengeschwindigkeit und Wellenlänge von der Elliptizität des Tangentialfeldes abhängig. Aber im Gegensatz zu der Oberflächen-Scheerungswelle zeigen sie stets auch Verrückungskomponenten senkrecht zur Oberfläche. Daran ist auch die gekoppelte Verdünnungswelle beteiligt, so daß es Verdünnung senkrecht zur Wellenstrahlung gibt. Auch existiert eine tangentielle Scheerungsverrückung, die in die Richtung der Strahlung fallen kann. Der Gesamteindruck jedes der drei Wellenpaare ist jedoch ein anderer. Das lehrt die eingehende Erörterung unter Beschränkung auf den Unterfall, daß die Schwingungen permanent sind und der elastische Körper keine Wellenenergie verschluckt.

Im α-Wellenpaar, dessen Tangentialfeld dann strichpolarisiert ist, liegen die Phasengefälle in den beiden Wellen, die das Wellenpaar ausmachen, tangential und die beiden Amplitudengefälle senkrecht zur Oberfläche, entweder beide ein- oder beide auswärts. Das Normalfeld ist stärker als das Tangentialfeld, und die Phasengeschwindigkeit liegt stets in der Nähe und unterhalb der reinen Scheerungswelle. Deshalb macht das α-Wellenpaar bei Strichpolarisation des Tangentialfeldes den Eindruck einer senkrecht zur Oberfläche schwingenden Scheerungswelle, die aber von tangential schwingenden Verdünnungen begleitet ist.

Das β- und das γ-Wellenpaar können unterhalb der Poissonschen Elastizitätszahl $\mu = 0{,}259$ im Tangentialfelde nur geradlinig schwingen. Es existieren in ihnen keine Amplitudengefälle. Die beiden Phasengefälle liegen so, daß sie die Oberfläche zwischen sich haben. Oberhalb $\mu = 0{,}259$ schwingen beide Wellenpaare elliptisch in ihren Tangentialverrückungen,

weil die Amplitudengefälle existieren und Tangentialkomponenten haben.

Im β- und im γ-Wellenpaar sind die Phasengeschwindigkeiten abhängig von der Elliptizität des Tangentialfeldes; sie liegen ferner merklich ab von derjenigen der reinen Scheerungswelle, und zwar in der Nähe etwas oberhalb derjenigen von „Dehnungswellen"; ferner herrscht in ihnen das Tangentialfeld wesentlich vor dem Normalfeld. Das β- und das γ-Wellenpaar machen daher den Eindruck von in der Oberfläche schwingenden Verdünnungswellen, die von mäßigen Scheerungen senkrecht zur Oberfläche begleitet sind.

Oberhalb $\mu = 0{,}259$ unterscheiden sich beide Wellenpaare lediglich dadurch, daß die Normalkomponenten entweder der beiden Phasengefälle oder der beiden Amplitudengefälle entgegengesetzt gleich sind. Unterhalb $\mu = 0{,}259$ geht der Unterschied auch in die Phasengeschwindigkeit und das Verhältnis des Tangentialfeldes zum Normalfelde ein.

Die „Rayleighwelle", die bisher als die einzig mögliche Oberflächenwelle gilt, ist unser α-Wellenpaar.

Wenn wir einen Stab reibend drillen, erzeugen wir in ihm reine Oberflächen-Scheerungswellen. Dehnen wir ihn reibend, so entstehen in ihm gekoppelte Oberflächenwellen, und zwar nach der Phasengeschwindigkeit zu urteilen: γ-Wellenpaare. Die Übereinstimmung zwischen den Tabb. III und IV kann keine vollkommene sein; denn einerseits haben wir die Krümmung der Staboberfläche noch nicht berücksichtigt, andererseits ist die bisherige Theorie der Längsschwingungen von Stäben nicht frei von Annahmen. Man erkennt das schon daran, daß der Querschnitt und seine Form in der üblichen Wellengleichung gar nicht und in der von Rayleigh stammenden Fassung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{S}_x}{\partial t^2} - \mu \varrho^2 \frac{\partial^4 \mathfrak{S}_x}{\partial x^2 \partial t^2} = \frac{E}{D} \frac{\partial^2 \mathfrak{S}_x}{\partial x^2},$$

mit ϱ = Trägheitsradius des Querschnittes, bezogen auf die Zentrallinie, kaum in Rechnung gebracht ist.

In großem Stile führt uns die Natur elastische Oberflächenwellen in den Erdbeben vor. Die „Hauptbebenwelle I. Art", welche die Erde umkreist, ist eine reine Oberflächen-Scheerungswelle. Denn sie verrät sich als solche durch das Fehlen einer Vertikalkomponente, durch ihre konstante Ge-

schwindigkeit, beiläufig bemerkt von etwa 4 km/sec, und durch ihre sehr große Reichweite, worin sich flächenhafte Energieausbreitung bekundet. Für ihr Entstehen und Bestehen ist die Annahme einer Magmaschicht nicht erforderlich.

Die „Hauptbebenwelle II. Art" ist sicherlich auch eine Oberflächenwelle; man erkennt das an der konstanten Geschwindigkeit und der sehr großen Reichweite; sind doch Umkreisungen der Erdkugel festgestellt. Sie tritt an einer Erdbebenwarte in der „Hauptphase" etwas später auf als die I. Art; ihre Geschwindigkeit beträgt etwa 3,4 km/sec. Sie zeigt im Gegensatz zu jener auch eine Vertikalbewegung. Nach dem Geschwindigkeitsverhältnis zu urteilen, haben wir ein α-Wellenpaar vor uns. Diese Deutung ist, obgleich der Einfluß der Erdkrümmung noch nicht berücksichtigt werden kann, gewiß richtig in allen Fällen, wo dabei unsere Seismographen kleinere Horizontal- als Vertikalamplituden registrieren und man aus anderen Anzeichen schließen kann, daß nur ein Wellenpaar vorübergelaufen ist. Meist jedoch stellen wir umgekehrt größere Horizontal- als Vertikalbewegung fest. Da ist nun möglich, daß auch jetzt ein α-Wellenpaar passiert ist, dessen Schwingungen indessen zeitlich anstiegen oder abfielen; dann muß eine etwas kleinere Geschwindigkeit als 3,4 km/sec festgestellt werden können. Möglich ist aber auch, daß ein β- oder γ-Wellenpaar vorübergezogen ist, dessen Elliptizität stark von Strichpolarisation abwich, wodurch die Geschwindigkeit merklich herabgedrückt war. Auch wird es gelegentlich vorkommen, daß eine Interferenz mehrerer Oberflächenwellen zugrunde liegt, welche Fälle keine Schlüsse auf Zahl und Charakter der durchgelaufenen Wellen zulassen.

Genaueres über die Charaktere der Bebenwellen wird sich erst mit der Zeit aus der ständigen zahlenmäßigen Vergleichung der Intensitätsverhältnisse gemäß unserer Tab. V ermitteln lassen. Dabei wird es wichtig sein, die Poissonsche Elastizitätszahl μ für die Erdrinde sicherzustellen. Diese ist bis heute ausschließlich aus den „Vorläufern", also aus Wellen, die durch das inhomogene Erdinnere gelaufen sind, zu 0,271 im Mittel ermittelt. Auch wird die Kenntnis der Tangentialelliptizität der Bebenwellen zu einer unerläßlichen Forderung, eine allerdings heikle Aufgabe. Schließlich ist auch nicht aus dem Auge zu verlieren, daß die Köpfe der registrierten

Wellen, die ja gerade als Zeitmarken dienen, von der harmonischen stark abweichende Schwingungsformen haben. Diese wirken aber in noch unbekannter Weise auf Intensitätsverhältnis und Phasengeschwindigkeit ein. Bemerkenswert bleibt auch noch, daß Oberflächenbebenwellen mit wesentlich größeren Geschwindigkeiten als 4 km/sec, mithin strichpolarisierte β- und γ-Wellenpaare, nicht beobachtet zu werden scheinen.

Hier anschließend müssen einige aufklärende Worte der Dispersion und der Absorption der Bebenwellen gewidmet werden.

Bekanntlich ergeben die Beobachtungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von Oberflächen-Bebenwellen, von denen man annehmen zu dürfen glaubt, daß sie ein und demselben Typ angehören, merkliche Streuung der Werte, wofür man sich mancherlei Gründe herbeizuziehen bemüht. Besonders gern behauptet man, daß damit eine „Dispersion der Bebenwellen" nachgewiesen sei, also eine Abhängigkeit von der Frequenz. Daraus folgerte man, daß die klassische Elastizitätstheorie, da sie eine solche nicht ergeben könne, ohne Erweiterungen nicht völlig brauchbar wäre. Ohne eine bis auf den Boden reichende Kenntnis der elastischen Oberflächenwellen zu besitzen oder anzustreben, hat man sich schon gleich an die Aufstellung solcher Zusatzglieder gemacht. Indessen, schon wenn wir die ganz spezielle harmonische Schwingungsform als zutreffend annehmen, liefern uns unsere Formeln eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Frequenz, sobald die Schwingungen zeitlich ansteigen oder abfallen. Ferner ist noch unbekannt, daß in beiden Typen von Oberflächenwellen selbst bei konservativen Körpern und permanenten Wellen eine Isodynamennormale $\mathfrak{w}$" auftreten kann. Diese aber beeinflußt die Phasengeschwindigkeit. Dazu kommt zum letzten, doch keineswegs zum geringsten, daß die Geschwindigkeit von der Elliptizität des Tangentialfeldes der Welle abhängt. Wegen des Einflusses der Schwingungsform, der Dämpfung und der Elliptizität auf die Phasengeschwindigkeit sind alle Folgerungen aus den beobachteten Geschwindigkeiten unsicher, solange jene nicht anderweitig bekannt sind.

Ein ähnliches Mißverständnis liegt auch hinsichtlich der „Absorption der Bebenwellen" vor. Die Bebenkunde bezeichnet in der empirischen Intensitätsformel

$$J = J_0 e^{-\lambda \Delta} : R \sin(\Delta/R)$$

für die notorische Abnahme der Hauptwellen mit wachsender Epizentralentfernung Δ den Faktor k als den „Absorptionskoeffizienten der Welle"; er ist, nebenbei bemerkt, im Durchschnitt für allerhand Wellentypen zu 0,000275 km^{-1} ermittelt. Die Meinung für Absorption hat sich auf Grund der Rayleightheorie gebildet, die man für die allgemeine Theorie elastischer Oberflächenwellen hält. Danach ist ein tangentielles Amplitudengefälle ausgeschlossen. Wir haben jedoch oben gezeigt, daß das selbst bei einem α-Wellenpaar in einem konservativen Körper nicht zutrifft, wenn die Schwingungen zeitlich ansteigen oder abfallen. Zudem aber kann ja eine Scheerungswelle oder ein β- oder ein γ-Wellenpaar vorliegen, dessen Tangentialelliptizitäten stark von Strichpolarisation abweichen. Es ist ein Irrtum, zu folgern, daß der Faktor $e^{(\mathfrak{w}''\mathfrak{r})}$ in einer Welle unbedingt Energieabsorption an Ort und Stelle oder in anderen Gebieten anzeigen müsse. Absorption liegt nur dann vor, wenn bei permanenten Schwingungen der Divergenz der zeitlich gemittelten Wellenstrahlung von Null verschieden befunden wird. In einer einfachen Welle, also in einer solchen, in der die Isophasennormale $\mathfrak{w}'$ und Isodynamennormale $\mathfrak{w}''$ in einer Geraden liegen, tritt bei Absorption und nur bei solcher der Faktor $e^{(\mathfrak{w}''\mathfrak{r})}$ auf. Ist aber $[\mathfrak{w}''\,\mathfrak{w}'] \neq 0$, also die Welle nicht einfach wie z. B. bei Totalreflexion oder bei unseren Oberflächenwellen außerhalb des U_2-Gebietes dann existiert auch ohne Absorptionsfähigkeit des Körpers dieser Faktor und ist ein sicheres Zeichen für einen verwickelten Wellenbau, in dem vor allem Strahlung, Phasengeschwindigkeit und Wellenlänge in der üblichen Weise ausgedrückt illusorisch sind.

Ob Absorption in der Erdrinde mitspielt, kann zurzeit und auf lange hinaus nicht entschieden werden. Dazu wäre Vorbedingung die Kenntnis des Strahlungsfeldes einer Bebenwelle, und dies wird man noch lange nicht vermögen zu messen. Man bezeichne daher besser k einstweilen unverbindlich als Extinktionskoeffizienten und suche festzustellen, ob nicht jeder Wellentyp und jede Art einen charakteristischen hat.

Gießen, 28. Februar 1918.

(Eingegangen 30. März 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

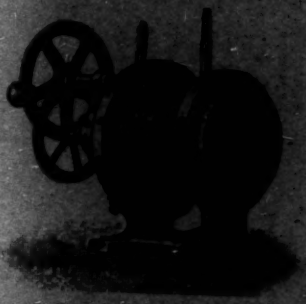
Arthur Pfeiffer, Wetzlar 6

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P.



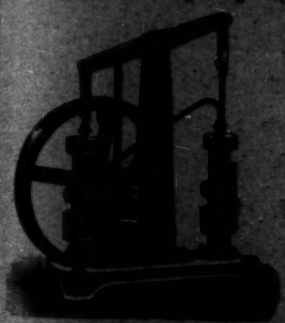
Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

System Gaede, D. R. P. angemeldet

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.



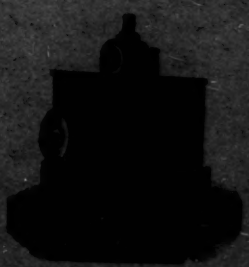
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Hebeapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	M. v. Laue. Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle . .	497
2.	Edgar Meyer und Hermann Schüler. Über die Entstehung der Kathodenstrahlen	507
3.	S. Ratnowsky. Zur Theorie molekularer und inneratomarer Vorgänge	529

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle;* von *M. v. Laue.*

Über den molekularen Bau der Mischkristalle gibt es im wesentlichen zwei Ansichten. Nach der einen sind im Raumgitter die einander entsprechenden Atome der verschiedenen miteinander gemischten Bestandteile *nach Zufall* über die Punkte verteilt, die für sie in Betracht kommen, nach der anderen haben wir auch im Mischkristall ein durchaus regelmäßiges Gitter, nur von anderen, und zwar sehr viel größeren Gitterkonstanten als im entsprechenden einheitlichen Kristall. Vegard und Schjelderup[1]) bringen durch Interferenz-

1) L. Vegard u. H. Schjelderup, Physik. Zeitschr. 18. p. 93. 1917. Diese sehr verdienstliche Arbeit will die entgegenstehende Auffassung an einem Beispiel widerlegen, indem sie für den Mischkristall aus gleichen Teilen von KCl und KBr ein bestimmtes naheliegendes regelmäßiges Punktsystem annimmt und zeigen will, daß eins der danach zu erwartenden Interferenzmaxima nicht vorhanden ist. Nur meinen die Verfasser, diese Widerlegung wäre nicht durchschlagend, weil nach der Theorie das betreffende Maximum sehr schwach wäre. Und darin scheint mir ein Versehen zu liegen. Der Strukturfaktor setzt sich bei diesem Beispiele nämlich zusammen aus drei Faktoren:

$$F_1 = \left| 1 + e^{i\pi(h_2+h_3)} + e^{i\pi(h_3+h_1)} + e^{i\pi(h_1+h_2)} \right|^2,$$

$$F_2 = \left| 1 + e^{i\frac{\pi}{2}(h_2+h_3)} + e^{i\frac{\pi}{2}(h_3+h_1)} + e^{i\frac{\pi}{2}(h_1+h_2)} \right|^2,$$

$$F_3 = \left| \psi_K \left(1 + e^{i\pi(h_1+h_2+h_3)}\right) + \psi_{Cl}\, e^{-\frac{i\pi}{2}(h_1+h_2+h_3)} + \psi_{Br}\, e^{i\frac{\pi}{2}(h_1+h_2+h_3)} \right|^2.$$

Der Faktor F_1 rührt davon her, daß sich das ganze Punktsystem aus flächenzentrierten Gittern zusammensetzt; der Faktor F_2 davon, daß aus einem solchen Gitter drei gleichartige andere durch die Verschiebungen 0, $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{4}a$, 0, $\frac{1}{4}a$ und $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{4}a$, 0 entstehen. (a ist die Kante des Elementarwürfels), F_3 aber deutet darauf hin, daß längs einer zu einer Würfeldiagonalen parallelen Geraden ein K-, ein Cl-, wieder ein K- und ein Br-Atom in gleichen Abständen liegen. Sind bei einem Maximum die Indizes h gemischt, so ist $F_1 = 0$. Sind sie alle ungerade, aber von den drei Zahlen $\frac{1}{2}(h_2 + h_3)$ usw. zwei gerade, so ist $F_2 = 0$; sind die letzteren Zahlen alle ungerade, so ist $F_1 = F_2 = 16$, $F_3 = |\psi_{Br} - \psi_{Cl}|^2$.

versuche starke Gründe für die erstere Anschauung. Wir wollen deshalb die Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen auf diese Anschauung vom Bau der Mischkristalle ausdehnen. Die einzige dabei vorzunehmende Änderung liegt im Hinzutreten gewisser einfacher Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen. Alles andere, und deswegen auch die Bezeichnungsweise früherer Veröffentlichungen[1]), läßt sich beibehalten.

Die sehr wertvolle Vertiefung der Theorie nach der Seite der Dynamik, welche Ewald[2]) in seiner Münchener Habilitationsschrift vorgenommen hat, lassen wir hier beiseite. Gerade wegen des Hinzutretens der Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen dürfte ihre Übertragung auf Mischkristalle keineswegs einfach sein.

1. Der Mittelwert der Intensität.

In einem Raumgitter ganz beliebiger Art, in welchem die Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ die Kanten des Elementarparallelepipeds darstellen, mögen außer den Ecken dieser Parallelepipede noch die Stellen besetzt sein, zu welchen von jedem Eckpunkte die Vektoren

$$\mathfrak{r}' = \delta_1' \mathfrak{a}_1 + \delta_2' \mathfrak{a}_2 + \delta_3' \mathfrak{a}_3$$
$$\mathfrak{r}'' = \delta_1'' \mathfrak{a}_1 + \delta_2'' \mathfrak{a}_2 + \delta_3'' \mathfrak{a}_3$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

hinführen. In den Ecken liege entweder ein Atom, für das der Amplitudenfaktor gleich der komplexen Größe ψ ist, oder eins, für welche dieser Faktor ψ_1 oder $\psi_2 \ldots \psi_n$ ist. Die Wahrscheinlichkeiten dieser verschiedenen Ereignisse nennen wir

$$p_1, p_2, \cdots p_n \qquad (\sum_1^n p_n = 1).$$

Sind alle h gerade, von den Zahlen $\frac{1}{2}(h_2 + h_3)$ usw. nur eine gerade, so ist wieder $F_2 = 0$; sind letztere alle gerade, so ist $F_1 = F_2 = 16$, und je nachdem $\frac{1}{2}(h_1 + h_2 + h_3)$ gerade oder ungerade ist, $F_3 = |2\psi_K + \psi_{Cl} + \psi_{Br}|^2$ oder $F_3 = |2\psi_K - \psi_{Cl} - \psi_{Br}|^2$. Dies sind alle zahlentheoretisch möglichen Fälle. Da $\psi_K : \psi_{Cl} : \psi_{Br} = 39 : 35 : 79$, so sollte nach diesem Modell das vergeblich gesuchte Maximum 111 dieselbe Intensität haben, wie das aufgefundene 222.

1) W. Friedrich, P. Knipping u. M. Laue, Ann. d. Phys. **41.** p. 971. 1913. — M. Laue, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **11.** p. 308. 1914; Enc. d. math. Wiss. V, Art. 24.

2) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54.** 519 und 557. 1917.

Im Endpunkte jedes Vektors $\mathfrak{r}'$ soll dementsprechend liegen entweder ein Atom mit dem Faktor ψ_1' oder eins mit ψ_2' oder ψ_3' usw. Die Wahrscheinlichkeiten dieser Ereignisse seien

$$p_1', p_2', \ldots p_n' \qquad (\sum p_n' = 1).$$

Genau das Entsprechende soll auch für die Endpunkte der anderen Vektoren $\mathfrak{r}''$, $\mathfrak{r}'''$ ... gelten. Wir dürfen ohne Einschränkung der Allgemeinheit die Zahl der zu berücksichtigenden Fälle in allen diesen Aufzählungen gleich derselben Zahl n annehmen, da ja von den Wahrscheinlichkeiten $p_k, p_k', \ldots$ auch eine Anzahl Null sein dürfen. Alle diese Wahrscheinlichkeiten sind nach unserer Annahme voneinander unabhängig in dem Sinne, daß die Besetzung irgend eines der genannten Punkte in keiner Weise durch die der benachbarten Punkte beeinflußt wird. Daß zwischen den Zahlensystemen der p_k, der p_k' usw. stets einfache, durch die chemische Zusammensetzung der gemischten Bestandteile und das Mischungsverhältnis gegebene Beziehungen bestehen, hat damit nichts zu tun.

Die Richtungskosinus der einfallenden Röntgenwelle gegen irgendein rechtwinkliges Achsenkreuz bezeichnen wir wie auch in früheren Veröffentlichungen mit α_0, β_0, γ_0, und fragen nach der resultierenden Schwingung in einem weit entfernten Punkte in der Richtung α, β, γ. Benutzen wir die Abkürzungen

$$(1)\quad \begin{cases} A_l = k\,[\mathfrak{a}_{lx}(\alpha-\alpha_0) + \mathfrak{a}_{ly}(\beta-\beta_0) + \mathfrak{a}_{lz}(\gamma-\gamma_0)] \\ \qquad\qquad \left(k = \dfrac{2\pi}{\lambda}\right) \qquad\qquad l = 1,2,3, \\ \varrho^{(j)} = k\,[\mathfrak{r}_x^{(j)}(\alpha-\alpha_0) + \mathfrak{r}_y^{(j)}(\beta-\beta_0) + \mathfrak{r}_z^{(j)}(\gamma-\gamma_0)] \\ \qquad\qquad = \delta_1^{(j)} A_1 + \delta_2^{(j)} A_2 + \delta_3^{(j)} A_3, \end{cases}$$

so wird der Ausdruck dafür bis auf einen belanglosen Faktor:

$$(1a)\quad \sum_{m_1, m_2, m_3} (\psi_{m_1, m_2, m_3} + \psi'_{m_1, m_2, m_3} e^{i\varepsilon'} + \ldots) e^{i(m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3)};$$

in der dreifachen Summe haben die ganzen Zahlen m_1, m_2, m_3 alle Werte zwischen $\pm M_1$, $\pm M_2$, $\pm M_3$ zu durchlaufen. Die ψ_{m_1, m_2, m_3}, ψ'_{m_1, m_2, m_3} usw. haben natürlich jedes einen bestimmten Wert, wie es gerade der vorliegenden Verteilung der Atome über die für sie in Betracht kommenden Stellen entspricht. Nur kennen wir ihn nicht, sondern können nur

für die jeden möglichen Wert geltende Wahrscheinlichkeit angeben, wie das oben geschehen ist. Es kann sich deshalb auch nicht um die Berechnung dieser Summe in einem einzelnen der sehr vielen möglichen Verteilungsfälle handeln, sondern nur um ihre mathematische Hoffnung.

Zweckmäßiger aber ist es, noch bevor wir diese bilden zur Intensität überzugehen; für sie finden wir aus (1):

$$(2) \qquad \sum_m \sum_n \Phi_{m_1 m_2 m_3} \bar{\Phi}_{n_1 n_2 n_3} e^{i[(m_1 - n_1) A_1 + (m_2 - n_2) A_2 + (m_3 - n_3) A_3]},$$

wobei zur weiteren Abkürzung

$$(3) \qquad \Phi_{m_1 m_2 m_3} = \psi_{m_1 m_2 m_3} + \psi'_{m_1 m_2 m_3} e^{i\varepsilon'} + \dots$$

gesetzt ist; der Strich über der Bezeichnung einer komplexen Größe soll immer bedeuten, daß ihr konjugierter Wert gemeint ist. An dieser sechsfachen Summe wollen wir die Mittelwertbildung durchführen.

Wir sondern dazu aus ihr zunächst die $8 \times M_1 M_2 M_3$ Glieder ab, für die gleichzeitig $m_1 = n_1$, $m_2 = n_2$, $m_3 = n_3$ ist. Bedeutet $\sum_m \sum_n'$ eine Summe, in der sie fehlen, so wird aus (2)

$$(4) \quad \sum_m |\Phi_{m_1 m_2 m_3}|^2 + \sum_m \sum_n' \Phi_{m_1 m_2 m_3} \bar{\Phi}_{n_1 n_2 n_3} e^{i[(m_1 - n_1) A_1 + (m_2 - n_2) A_2 + (m_3 - n_3) A_3]}.$$

Den Mittelwert I davon bilden wir so, daß wir für jeden einzelnen Summanden der beiden Summen die mathematische Hoffnung berechnen. Für irgendein Glied der ersten Summe ist die mathematische Hoffnung unabhängig von den Indizes m_1, m_2, m_3 gleich

$$(5) \qquad \text{m. H.}\,(|\Phi|^2) = \text{m. H.}\,(|\psi + \psi' e^{i\varepsilon'} + \dots|^2).$$

Ähnlich hängt die mathematische Hoffnung bei einem Gliede der zweiten Summe, die den Wert

$$\text{m. H.}\,(\Phi_{m_1 m_2 m_3} \bar{\Phi}_{n_1 n_2 n_3}) \cdot e^{i[(m_1 - n_1) A_1 + (m_2 - n_2) A_2 + (m_3 - n_3) A_3]}$$

hat, nur durch den Exponenten von e noch von den Indizes m und n ab. Wir haben die Indizes an Φ und $\bar{\Phi}$ hier nur zu dem Zwecke noch beibehalten, um anzudeuten, daß sich die Faktoren $\Phi_{m_1 m_2 m_3}$ und $\Phi_{n_1 n_2 n_3}$ nicht auf dieselbe Stelle im Gitter beziehen, d. h. daß bei ihnen nicht gleichzeitig $m_1 = n_1$, $m_2 = n_2$, $m_3 = n_3$ sein darf. Da nun aber nach Voraussetzung die Besetzung des Elementarparallelepipeds, welches die In-

dizes m_1, m_2, m_3 trägt, unabhängig ist von der im Parallelepiped n_1, n_2, n_3 herrschenden Besetzung, so ist

$$\text{m. H.}(\Phi_{m_1 m_2 m_3}\bar{\Phi}_{n_1 n_2 n_3}) = \text{m. H.}(\Phi_{m_1 m_2 m_3}) \cdot \text{m. H.}(\bar{\Phi}_{n_1 n_2 n_3}).$$

Da ferner wegen der Gleichwertigkeit der genannten Parallelepipede

$$\text{m. H.}(\Phi_{m_1 m_2 m_3}) = \text{m. H.}(\Phi_{n_1 n_2 n_3}) = \text{m. H.}(\Phi),$$

so ist

$$\text{m. H.}(\Phi_{m_1 m_2 m_3}\bar{\Phi}_{n_1 n_2 n_3}) = |\,\text{m. H.}(\Phi)\,|^2.$$

Die mittlere Intensität wird also:

$$(6)\quad \begin{cases} J = 8 M_1 M_2 M_3 \{\text{m. H.}(|\Phi|^2)\} \\ \qquad + |\,\text{m. H.}(\Phi)\,|^2 \sum_m \sum_n{}' e^{i[(m_1-n_1)A_1 + (m_2-n_2)A_2 + (m_3-n_3)A_3]}. \end{cases}$$

Um schließlich die Summe $\sum_m \sum_n{}'$ auszuwerten, denken wir sie uns zunächst durch Hinzufügen der Glieder, für die $m_1 = n_1$, $m_2 = n_2$, $m_3 = n_3$ ist, zur Summe $\sum_m \sum_n$ ergänzt, sodann aber wieder den Gesamtbetrag der hinzugefügten Glieder,

$$8 M_1 M_2 M_3,$$

davon abgezogen. Dann erhält man

$$J = 8 M_1 M_2 M_3 \{\text{m. H.}(|\Phi|^2) - |\,\text{m. H.}(\Phi)\,|^2\} + |\,\text{m. H.}(\Phi)\,|^2 \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}.$$

Hier ist nun nach (3) und (5)

$$\text{m. H.}(\Phi) = \sum p_l \psi_l + e^{i\varrho'} \sum p_l' \psi_l' + \cdots$$

$$\text{m. H.}(|\Phi|^2) = \sum p_l |\psi_l|^2 + \sum p_l' |\psi_l'|^2 + \cdots + \sum\sum p_j p_l' (\psi_j \bar{\psi}_l' e^{-i\varrho'} + \bar{\psi}_j \psi_l' e^{i\varrho'}) + \cdots$$

somit

$$\text{m. H.}(|\Phi|^2) - |\,\text{m. H.}(\Phi)\,|^2 = \tfrac{1}{2}[\sum\sum p_j p_l |\psi_j - \psi_l|^2 + \sum\sum p_j' p_l' |\psi_j' - \psi_l'|^2 + \cdots]$$

Statt (6) können wir also schreiben:

$$(7)\quad \begin{cases} J = 4 M_1 M_2 M_3 \left[\sum\sum p_j p_l |\psi_j - \psi_l|^2 + \sum\sum p_j' p_l' |\psi_j' - \psi_l'|^2 + \cdots\right] \\ \quad + |\sum p_l \psi_l + e^{i\varrho'} \sum p_l' \psi_l' + \cdots|^2 \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}. \end{cases}$$

2. Erörterung der Gleichung (7).

Die drei Sinusquotienten des zweiten Gliedes zeigen an, daß die Interferenzmaxima sich nach Lage und Schärfe nicht von denen eines reinen Kristalls von gleichen Gitterkonstanten unterscheiden. Die Summe, welche in dem davor stehenden Strukturfaktor auftritt, berechnet sich, um uns kurz auszudrücken, nach der Mischungsregel. Daneben findet sich aber noch eine nach allen Richtungen zerstreute Strahlung ohne ähnliche scharfe Maxima, welche durch das erste Glied in der Formel (7) gegeben ist. Da diese Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, $\mathfrak{r}'$, $\mathfrak{r}''$ ... in ihm nicht auftreten, hat die zerstreute Strahlung mit dem Raumgitter nichts zu tun. Die durch die Mischung hervorgerufene Unregelmäßigkeit in der Besetzung des Gitters wirkt also ähnlich, wie nach Debye[1]) die Wärmebewegung der Atome. Wegen des Faktors $M_1 M_2 M_3$ ist die zerstreute Strahlung schwach gegen die Interferenzmaxima, welche zu $(M_1 M_2 M_3)^2$ proportional sind.

Diese letzte Aussage gilt allerdings nur für eine spektral homogene Strahlung aus einer punktförmigen Strahlungsquelle. Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, nimmt die Strahlung vielmehr einen Spektralbereich von k_1 bis k_2 mit der langsam veränderlichen Intensität $F(k)$ ein, und erscheint die Strahlungsquelle vom Kristall aus unter dem Raumwinkel Ω, so ist der Ausdruck (7) mit

$$\frac{d\alpha_0\, d\beta_0}{\gamma_0}\, dk$$

zu multiplizieren und nach k von k_1 bis k_2, nach α_0 und β_0 über den Winkel Ω zu integrieren. Am zweiten Summanden bewirkt diese Integration bekanntlich, daß die drei Sinusbrüche durch den Lorentzschen Intensitätsfaktor[2])

$$\frac{32\pi^3 M_1 M_2 M_3}{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)}\, \frac{d^2}{p^2}$$

zu ersetzen sind, falls in der Richtung α, β, γ, auf die sich Intensität I bezieht, ein Interferenzmaximum liegt; d ist dabei der Abstand der spiegelnden Netzebenen, p die Ordnungszahl. Für andere Richtungen bleibt diese „Interferenzstrahlung" auch

1) P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. **15.** p. 678 u. 738. 1913.

2) M. Laue, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **11.** p. 308. 1914. Formel (21a).

bei dieser Integration praktisch Null. Im ersten Summanden wird man wohl in allen in Betracht kommenden Fällen die Amplitudenfaktoren ψ bei der Integration nach α_0 und β_0 als unveränderlich betrachten dürfen. Also findet man dann für den Ort eines Maximums, welches den Wert $k_{max} = 2\pi : \lambda_{max}$ von k besitzt,

$$\iiint J \frac{d\alpha_0\, d\beta_0}{\gamma_0}\, dk = 4\, M_1 M_2 M_3\, \Omega \Big[\sum\sum p_l p_m \int_{k_1}^{k_2} F(k) |\psi_l - \psi_m|^2\, dk + \sum\sum p_l' p_m' \int_{k_1}^{k_2} F(k) |\psi_l' - \psi_m'|^2\, dk + \ldots \Big] + \frac{32\pi\, M_1 M_2 M_3}{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} \frac{d^3}{p^3} F(k_{max}) \Big| \sum p_l \psi_l + e^{i\varrho'} \sum p_l' \psi_l' + \ldots \Big|^2;$$

für andere Richtungen dagegen ist

$$\iiint J \frac{d\alpha_0\, d\beta_0}{\gamma_0}\, dk = 4\, M_1 M_2 M_3\, \Omega \Big[\sum\sum p_l p_m \int_{k_1}^{k_2} F(k) |\psi_l - \psi_m|^2\, dk + \sum\sum p_l' p_m' \int_{k_1}^{k_2} F(k) |\psi_l' - \psi_m'|^2\, dk + \ldots \Big] .$$

Hier ist sowohl die Höhe der Interferenzmaxima als die Größe der zerstreuten Strahlung zu $M_1 M_2 M_3$ proportional. Der Faktor $d^2 : (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)$, der sich bei den Maxima findet, ist von der Größenordnung der reziproken Gitterkonstanten. Im Ausdruck der zerstreuten Strahlung kann man zur Abschätzung der Größenordnung, wenn man unter k_0 einen zwischen k_1 und k_2 gelegenen Wert von k versteht,

$$\int_{k_2}^{k_1} F(k) |\psi_l - \psi_m|^2\, dk = 2\pi \left(F(k) |\psi_l - \psi_m|^2 \right)_{k_0} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)$$

setzen. Da die Wellenlängen λ im kontinuierlichen Röntgenspektrum zwar kleiner sind als die Gitterkonstanten der Kristalle, aber doch von derselben Größenordnung, so kommt es im wesentlichen auf die Größe von Ω, die des Spektralbereiches und der Differenzen $\psi_l - \psi_m$ (verglichen mit den ψ selbst) an, ob die zerstreute Strahlung neben den Interferenzmaxima sichtbar ist. Da die ψ nach Bragg zu den Massen der betreffenden Atome proportional sind, so scheint ihr Nachweis nicht ausgeschlossen, namentlich wenn im Gitter des Mischkristalls die gleichen Stellen für Atome sehr ver-

schiedener Masse in Betracht kommen. Zwar zeigt schon der einheitliche Kristall infolge der Wärmebewegung eine zerstreute Strahlung; doch sollte diese beim Mischkristall erheblich stärker sein.

Diese zerstreute Strahlung offenbart den wesentlichen Unterschied, der — nach der hier zugrunde gelegten Anschauung — zwischen Mischkristallen und reinen Kristallen besteht. Beim reinen Kristall hat das Gitter eine Reihe von Deckoperationen, deren jede jedes Atom in ein ihm gleiches überführt; dazu gehören auch die drei Parallelverschiebungen $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, welche die dreifache Periodizität des Gitters bedingen. Beim Mischkristall hat dasselbe Gitter, sofern man auf seine Besetzung mit Atomen achtet, überhaupt keine Deckoperation. Nur wenn man von dieser Besetzung absieht und rein geometrisch die in ihm besetzten Stellen betrachtet, kann man es durch gewisse Bewegungen und Spiegelungen in sich selbst überführen. Deswegen ist streng genommen auch keinerlei Periodizität mehr in ihm aufzufinden. Dennoch genügt die übriggebliebene, rein geometrische Periodizität noch, um dieselben Interferenzen hervorzurufen wie beim Gitter des reinen Kristalls. Den Mangel an strenger Periodizität zeigt die zerstreute Strahlung der Formel (17).

Bei makroskopischer Betrachtung verschwindet dieser Unterschied. Zwei einander entsprechende, verschieden gerichtete Linien im Gitter sind zwar beim Mischkristall jede nach Zufall, also in ganz verschiedener Weise, mit Atomen besetzt, aber doch so, daß auf jede gegen den Atomabstand große Strecke bei beiden gleichviel Atome jeder Sorte kommen. Ihre Richtungen sind daher für die makroskopische Betrachtung gleichwertig. Allein daraus folgt schon, daß die Einteilung in 32 Klassen trotz des genannten Unterschiedes auch für die Mischkristalle gilt.

Zum einheitlichen Kristall können wir vom Mischkristall auf zwei Arten zurückgelangen. Erstens, indem wir

$$\psi_1 = \psi_2 = \ldots = \psi_n\,, \qquad \psi_1' = \psi_2' = \ldots \psi_n'$$

setzen; zweitens, indem wir

$$p_1 = p_1' = p_1'' \ldots = 1\,,$$
$$p_2 = p_2' = \ldots = p_3 = p_3' = \ldots = p_2 = p_3' = \ldots 0$$

annehmen. Auf beide Arten verschwindet der erste Summand in (7) und der Strukturfaktor erhält den richtigen Wert

$$|\psi + \psi' e^{i\varphi'} + \ldots|^2.$$

3. Beispiele.

Sind z. B. N_1 Grammatome des Elements A in einem Kristall mit flächenzentriertem Gitter gemischt mit N_2 Grammatomen des Elements B (wie bei einem Mischkristall aus Gold und Silber), so haben wir in jedem Elementarparallelepiped die Ecken und die Punkte besetzt, zu denen von den Ecken aus die Vektoren

$$\mathfrak{r}' = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3), \quad \mathfrak{r}'' = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}_3 + \mathfrak{a}_1), \quad \mathfrak{r}''' = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2)$$

hinführen. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich an einem dieser Plätze ein Atom A befindet, ist

$$p_1 = p_1' = p_1'' = p_1''' = \frac{N_1}{N_1 + N_2};$$

die Wahrscheinlichkeit eines Atoms B dagegen beträgt

$$p_2 = p_2' = p_2'' = p_2''' = \frac{N_2}{N_1 + N_2}.$$

Für das Maximum h_1, h_2, h_3 wird dann der Strukturfaktor [vgl. (1) und (7)]

$$\frac{1}{(N_1 + N_2)^2} |N_1 \psi_1 + N_2 \psi_2|^2 |1 + e^{i\pi(h_2 + h_3)} + e^{i\pi(h_3 + h_1)} + e^{i\pi(h_1 + h_2)}|^2.$$

Er zeigt die Eigentümlichkeit des flächenzentrierten Gitters, alle Maxima mit gemischten, d. h. teils geraden, teils ungeraden Indizes auszulöschen, in unvermindertem Maße, und zwar deswegen, weil für alle besetzten Stellen im Raumgitter die Wahrscheinlichkeiten eines Atoms A und eines Atoms B die gleichen sind. Die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen dieses Aufsatzes können daher keinen Unterschied zwischen diesen verschiedenen Stellen schaffen.

Auch bei dem von Vegard und Schjelderup untersuchten Mischkristall aus KCl und KBr haben wir flächenzentrierte Gitter; es sind aber zwei, die gegeneinander um die Strecke $\frac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$ verschoben sind. Das eine ist ganz von Kalium-, das andere nach Zufall von Chlor- und Bromatomen besetzt. Die beiden Wahrscheinlichkeiten dafür bezeichnen wir wieder mit $N_1 : (N_1 + N_2)$ und $N_2 : (N_1 + N_2)$.

Der Strukturfaktor wird dann

$$\left|\psi_K + \frac{N_1\psi_{Cl} + N_2\psi_{Br}}{N_1 + N_2} e^{i\pi(h_1+h_2+h_3)}\right|^2 \left|1 + e^{i\pi(h_2+h_3)} + e^{i\pi(h_3+h_1)} + e^{i\pi(h_1+h_2)}\right|^2.$$

Auch hier fehlen die Maxima mit gemischten Indizes. Wie bei dem ersten Beispiel liegt dies daran, daß in dem flächenzentrierten Raumgitter der Cl- und Br-Atome an allen Stellen die Wahrscheinlichkeiten für ein Cl- und ein Br-Atom die gleichen sind. Aber während bei reinem KCl der erste Teil dieses Faktors wegen der annähernden Gleichheit von ψ_K und ψ_{Cl} auch noch die Maxima mit drei ungeraden Indizes so gut wie vollständig zum Verlöschen bringt, müssen diese beim Mischkristall um so stärker wieder hervortreten, je mehr KBr er enthält.

(Eingegangen 11. Mai 1918.)

2. *Über die Entstehung der Kathodenstrahlen; von Edgar Meyer und Hermann Schüler.*

§ 1. *Einleitung.* — Bringt man in den Crookesschen Dunkelraum einer Entladungsröhre einen für Kathodenstrahlen undurchlässigen Körper, so wirft dieser einen etwas vergrößerten Schatten sowohl nach der Kathode hin als auch in entgegengesetzter Richtung. Der erste Schatten dokumentiert sich durch eine dunkle Stelle in der ersten Kathodenschicht, der zweite kann durch einen fluoreszierenden Schirm nachgewiesen werden. Derartige Experimente wurden von Schuster[1]), Villard[2]) und Wehnelt[3]) angestellt. Der wichtige Schluß, den diese Autoren sowie Stark[4]) aus solchen Versuchen zogen, ist folgender: Da die Kathodenstrahlen *von* der Kathode ausgehen, so kann der Schatten auf der Kathode nicht durch Kathodenstrahlen erzeugt sein, er wird vielmehr aller Wahrscheinlichkeit nach durch die sich auf die Kathode hinbewegenden Kanalstrahlen hervorgerufen. Da ferner der Schatten auf dem Fluoreszenzschirm ebenso breit ist wie der auf der Kathode (vgl. Fig. 5 bei Wehnelt l. c.), so folgt auch, daß nur dort, wo die Kathode von Kanalstrahlen getroffen wird, Kathodenstrahlen ausgelöst werden.

Hiernach wird der Schatten durch *zwei* Ursachen bedingt: erstens durch die abgeschirmten Kanalstrahlen und zweitens durch die an der beschatteten Stelle der Kathode *nicht* erzeugten Kathodenstrahlen. Die Richtigkeit dieser Auffassung kann man sehr instruktiv durch einen einfachen Versuch im magnetischen Felde erweisen. Läßt man nämlich bei einem solchen Experiment, wie es z. B. Wehnelt (l. c.) an-

1) A. Schuster, Bakerian Lecture: „The Discharge of Electricity through Gases". Proc. Roy. Soc. London 47. p. 526. 1890; vgl. p. 557.
2) P. Villard, Journ. de Phys. (3) 8. p. 5. 1899.
3) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 421. 1899.
4) J. Stark, Ann. d. Phys. 7. p. 434. 1902.

gestellt hat, auf die Entladung gleichzeitig noch ein homogenes Magnetfeld einwirken, dessen Richtung senkrecht steht auf der Richtung des elektrischen Feldes vor der Kathode, so sollte der durch die Kanalstrahlen erzeugte Schatten und der durch die nicht ausgesandten Kathodenstrahlen bewirkte Schatten *getrennt* voneinander erscheinen, da das magnetische Feld die Kanalstrahlen im Vergleich zu den Kathodenstrahlen nur sehr wenig von ihrer geraden Bahn ablenkt.

Die im Magnetfelde zu erwartende Erscheinung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. *K* sei die Kathode, *D* ein schattenwerfender Draht. *I* stellt dann den durch die Kanalstrahlen erzeugten, verbreiterten Schatten dar, der durch das Magnetfeld unwesentlich beeinflußt ist. Von der ganzen Kathodenoberfläche, mit Ausnahme der Stelle *I*, gehen nun Kathodenstrahlen aus, die im Magnetfelde nach rechts abgelenkt sein sollen. Diese erzeugen den Schatten *II*, der an *I* auf der Kathode ansetzt, weil dort keine Kathodenstrahlen emittiert werden. Ferner werden durch *D* die von der linken Seite der Kathode ausgesandten Kathodenstrahlen abgeschirmt und erzeugen den Schatten *III*. Auf einem Fluoreszenzschirm *S* sollten daher zwei Schatten *a* und *b* erscheinen, von denen *a* breit, *b* aber schmal ist. Durch das Magnetfeld werden daher sozusagen die Wirkungen der Kanal- und Kathodenstrahlen getrennt.

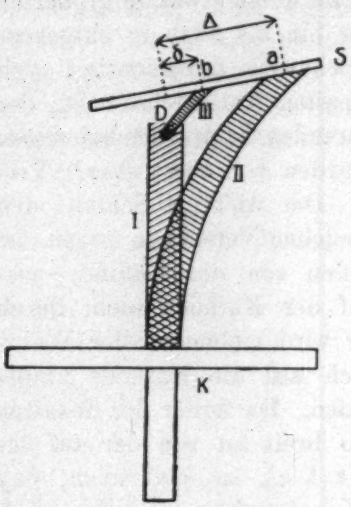


Fig. 1.

Der angestellte Versuch zeigte qualitativ das erwartete Resultat. Wie im folgenden ausgeführt wird, ergaben die gemessenen Ablenkungen δ und Δ der Schatten *b* resp. *a* auch eine quantitative Bestätigung der Theorie.

§ 2. *Versuchsanordnung.* — Die Versuche wurden in drei Glasröhren verschiedener Dimensionen ausgeführt. Die endgültige Form des Entladungsgefäßes ist in Fig. 2 dargestellt. Das Rohr hatte eine Länge von 28 cm und eine lichte Weite

von ungefähr 8 cm. Die Kathode *K* war aus Aluminium gefertigt und hatte einen Durchmesser von 6 cm; bei diesen Abmessungen erhielt man eine genügend große Ansatzfläche für die Emission der Kathodenstrahlen. *D*, der schattenwerfende Körper, bestand aus einem 1 mm dicken Messingdraht, der,

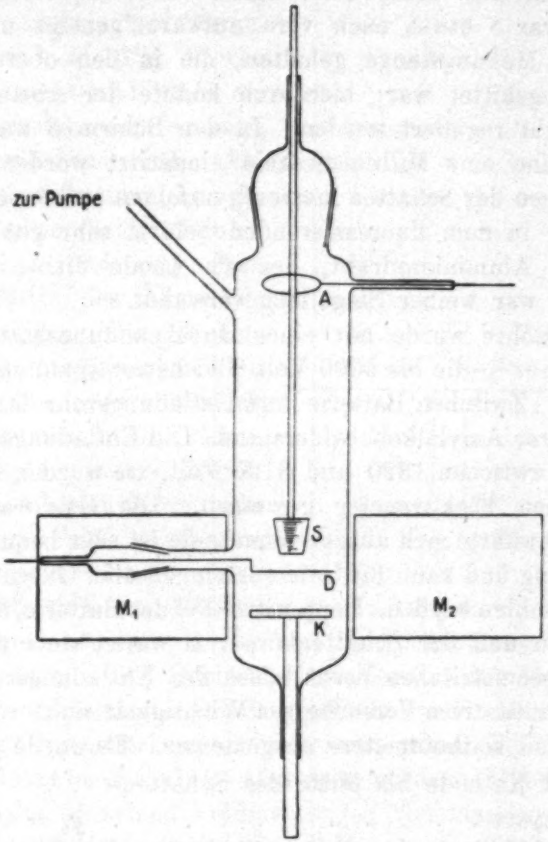


Fig. 2.

wie die Figur zeigt, abgebogen war; hierdurch wurde erreicht, daß durch Drehen des seitlichen Schliffes der Abstand des Drahtes von der Kathode veränderlich war. *S* ist der Fluoreszenzschirm. Er wurde hergestellt, indem man auf ein rechteckiges Messingstück, 1,5 cm × 4,5 cm, das in der Gebläseflamme auf schwache Rotglut erhitzt war, eine dünne Schicht weißen Siegellacks auftrug. Der dabei sofort veraschende weiße

Siegellack fluoreszierte lebhaft grün. Ein auf diese Methode hergestellter Fluoreszenzschirm bietet den Vorteil, daß man erstens schöne gleichmäßig leuchtende Flächen erhalten kann, daß zweitens ein solcher Schirm sehr haltbar ist und nicht durch die Wirkung der Kathodenstrahlen zerstört wird, und daß er drittens im Vakuum nur wenig Gas abgibt. Zur bequemeren Beobachtung war S etwas nach vorn aufwärts geneigt und wurde von einer Messingstange gehalten, die in den oberen großen Schliff eingekittet war; hierdurch konnte der Abstand von S bis K leicht reguliert werden. In den Schirm S war auf der Teilmaschine eine Millimeterskala eingeritzt worden, um die Ablenkungen der Schatten messend verfolgen zu können. Diese Skala war in dem fluoreszierenden Schirm sehr gut ablesbar. A ist ein Aluminiumdraht, der als Anode diente. Zu den Kittungen war weißer Siegellack verwandt.

Die Röhre wurde mit einer Hochspannungsbatterie nach Greinacher[1]), die bis 6000 Volt Gleichstromspannung lieferte, betrieben. Zwischen Batterie und Entladungsrohr lag noch ein regulierbarer Amylalkoholwiderstand. Die Entladungspotentiale variierten zwischen 1320 und 3125 Volt, sie wurden mit einem Braunschen Elektrometer gemessen. Die Greinachersche Batterie bewährte sich ausgezeichnet, sie ist sehr bequem in der Handhabung und kann für Untersuchungen über Gasentladungen warm empfohlen werden. Der positive Pol der Batterie, die Anode, der Schirm und der Schattenkörper D waren stets geerdet.

Die geometrischen Verhältnisse des Entladungsrohres, die für die quantitativen Versuche von Wichtigkeit sind, wurden vermittels eines Kathetometers ausgemessen. Es wurde gefunden:

Abstand Kathode bis Mitte des Schattenkörpers	$y_0 = 40{,}2$ mm
Abstand Kathode bis Skalenteil 25,5 auf dem Schirm	$y_0' = 47{,}4$ „
(Der Skalenteil 25,5 liegt auf der Senkrechten, die auf der Kathodenoberfläche errichtet wird und durch die Mitte von D geht.)	
Abstand Kathode bis Skalenteil 0,0 auf dem Schirm	$y_0'' = 52{,}3$ „

1) H. Greinacher, Physik. Zeitschr. 17. p. 343. 1916.

Diese Verhältnisse sind in Fig. 3 dargestellt, die Zeichnungsebene ist hier senkrecht zu der in Fig. 2.

Das Entladungsrohr wurde mit einer Gaedepumpe evakuiert; ein Mc Leod Manometer gestattete die Drucke zu messen, die etwa zwischen 0,02 und 0,03 mm Hg betrugen.

Die Magnetfelder wurden durch zwei mehrlagige Stromspulen M_1 und M_2 (Fig. 2) von 14,5 cm Länge und 9,5 cm äußerem Durchmesser erzeugt, deren Stirnflächen einen Abstand von 8,2 cm hatten. Die gemeinsame Achse beider Spulen war parallel D und ging etwa durch die Mitte des Abstandes Kathode—Schirm. Die Magnetfelder im Raume zwischen den Spulen wurden auf folgende Weise gemessen: In die Mitte zwischen beide Spulen wurde koaxial eine einlagige Stromspule gesetzt, deren Feld im Innern berechenbar war. Durch diese Eichspule ließ sich das Feld von M_1 und M_2 kompensieren; was man durch eine in das Innere der Eichspule gebrachte Bussole erkannte. Die Horizontalkomponente des Erdfeldes wurde mit berücksichtigt. Die Magnetfelder waren exakt proportional den Stromstärken, die an einem guten Milliampèremeter von Siemens & Halske abgelesen wurden. Die mittlere Abweichung der einzelnen Feldmessungen voneinander betrug etwa 1 Proz., die Homogenität des Feldes in vertikaler Richtung, soweit sie für die Ablenkung der Kathodenstrahlen in Betracht kam, war bis auf weniger als 10 Proz. gewahrt. Diese Homogenität genügte, da bei den quantitativen Messungen andere Fehlerquellen eingehen, welche die Genauigkeit der Resultate mehr beeinträchtigen.

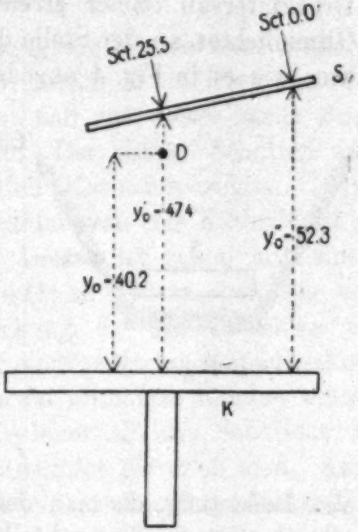


Fig. 3.

Als Gasfüllung diente bei den Versuchen immer atmosphärische, mit P_2O_5 getrocknete Luft.

§ 3. *Qualitative Beobachtungen.* — Um nun die gesuchte Erscheinung beobachten zu können, mußte der Druck des Gases im Entladungsrohr passend so reguliert werden, daß der Fluoreszenzschirm etwas außerhalb des Crookesschen Dunkelraumes, in dem negativen Glimmlichte lag. War nur der Druck genügend klein, so war diese Bedingung in einem ziemlich großen Druckintervall immer erreicht, da der Ansatz des negativen Glimmlichtes an der Stelle des Schirmes etwas heruntergezogen war, wie es in Fig. 4 angedeutet ist. Das ist für das folgende

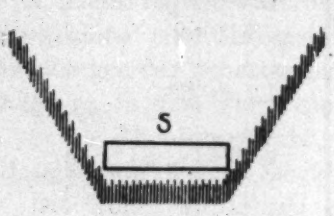


Fig. 4.

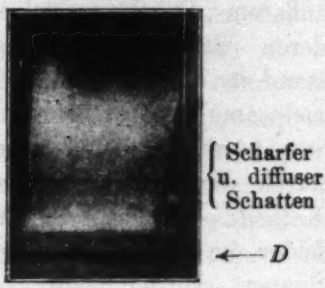


Fig. 5.

von Bedeutung, da man deswegen für die Länge des Dunkelraumes der in Betracht kommenden Entladungserscheinung immer angenähert den Abstand Kathode—Schirm einsetzen darf. Wichtig für später ist noch, daß bei der Entladung stets anomales Kathodengefälle vorhanden war.

Ohne Magnetfeld zeigte sich nun über dem Schattenkörper *D* ein etwa 1,2 cm breiter, *diffuser* Schatten[1]), und in der Mitte desselben ein scharf begrenzter, dunklerer Schatten, dessen Breite (etwa 1 mm) der Dicke des schattenwerfenden Drahtes *D* gut entsprach. Auf der Kathode erscheint in der ersten Kathodenschicht ein Schatten, welcher etwa ebenso breit ist, wie der diffuse Schatten auf dem Schirm.

Fig. 5 ist eine photographische Aufnahme des Schirmes, bei der beide Schatten gut zu erkennen sind. Gleichzeitig ist auch auf dem Bilde der Draht *D* zu sehen. Die Achse des

1) Die Breite des Schattens hängt ab vom Druck und dem Entladungspotential, und zwar nimmt sie zu mit abnehmendem Druck und Erhöhung des Potentials.

photographischen Apparates bildete bei der Aufnahme einen Winkel von etwa 60° mit der vertikalen Achse des Entladungsrohres.

Diese Erscheinung ist ganz ähnlich so, wie sie von Schuster, Villard und Wehnelt (l. c.) beschrieben wurde, nur mit dem Unterschiede, daß hier auch der scharfe Schatten von der Breite von D zu sehen ist.

Die Erklärung der Erscheinung ergibt sich ohne weiteres aus dem in § 1 Gesagten. Der Draht D schirmt von der Kathode die Kanalstrahlen ab, so daß von dieser Stelle keine Kathodenstrahlen mehr ausgehen. Der diffuse Schatten entspricht diesen nicht ausgesandten Kathodenstrahlen. Aber diese Abschirmung der Kanalstrahlen von der Kathode ist in unserem Falle keine absolute. Dieses ist schon aus einem Versuche von Wehnelt (l. c. p. 424) zu folgern, bei dem vermöge Oxydation durch die Wirkung der Kanalstrahlen ein bleibendes Bild des Schattens auf einer polierten Kupferkathode erzeugt wurde. Das Bild zeigte etwas unscharfe Ränder, woraus hervorgeht, daß nahe dem Rande innerhalb des Schattens die Kathode noch von wenigen Kanalstrahlen getroffen wird. Auch auf unserer Kathode bildete sich ein solches Oxydationsbild[1]), ähnlich wie es Wehnelt beschrieben hat, nur daß die Konturen viel diffuser waren. Es ist deshalb äußerst wahrscheinlich, daß bei unserer Anordnung die Schattenstelle auf der Kathode, die im Vergleich zu der bei Wehnelt verhältnismäßig schmal ist, noch von wenigen Kanalstrahlen getroffen wird, also auch noch Kathodenstrahlen in geringem Betrage aussendet. Diese Kathodenstrahlen erzeugen dann nach unserer Auffassung den scharfen, dunkleren Schatten auf dem Fluoreszenzschirm. Ein Beweis für diese Anschauung kann auch darin gefunden werden, daß der scharfe Schatten nur bei geeignet gewähltem, genügend großem Abstande des Drahtes D von der Kathode erscheint; ist dieser Abstand zu klein, wodurch die Schirmwirkung des Drahtes besser wird, so entsteht

1) Die Oxydation von Aluminium unter dem Einflusse von Kanalstrahlen in Sauerstoff ist von G. C. Schmidt (Ann. d. Phys. 9. p. 709. 1902) nachgewiesen. Da unser Gasinhalt aus atmosphärischer Luft besteht, ist auch bei unserem Versuch Sauerstoff vorhanden.

der scharfe Schatten nicht mehr.[1]) Daß Wehnelt[2]) bei seinem Versuche *nicht gleichzeitig* den Kathoden- und Kanalstrahlschatten beobachtete, liegt daran, daß bei ihm das Verhältnis Abstand Schirm—Kathode zu Abstand Draht—Kathode etwa 3,4, bei unserer Anordnung aber (für den Skalenteil 25,5) etwa 1,2 betrug.

Wird nun das Magnetfeld eingeschaltet, so zeigt sich folgendes: Beide Schatten werden abgelenkt, aber der diffuse stärker als der scharfe, so daß bei allmählich wachsenden Magnetfeldern beide Schatten *getrennt* auf dem Fluoreszenzschirme entstehen. Die Deutung hiervon ist am Ende von § 1 gegeben. Fig. 6 gibt eine photographische Aufnahme bei eingeschaltetem Magnetfeld.

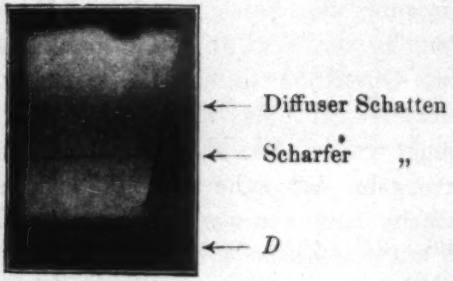


Fig. 6.

§ 4. *Berechnung der relativen Beobachtungen.* — Durch quantitative Messungen haben wir die dargelegte Theorie der Erscheinung in doppelter Weise zu prüfen versucht: einmal durch Bestimmung des Verhältnisses Δ/δ, wobei Δ die Ablenkung des diffusen Schattens, δ die Ablenkung des scharfen Schattens von der Nullage bei demselben Magnetfeld bedeutet, dann auch durch Vergleich der absoluten Werte von Δ und δ

1) Hiermit ist auch in Einklang, was W. Westphal (Verh. d. D. Phys. Ges. 12. p. 280. 1910) anläßlich seiner Sondenmessungen im Kathodendunkelraum sagt: „Wenn diese (die Sonde) nämlich zu dicht an die Elektrode kommt, so schirmt sie die hinter ihr liegende Stelle gegen die Kanalstrahlen ab, es werden hier keine Elektronen erzeugt, und die Umgebung der Sonde bekommt ein höheres Potential, als es ihr bei ungestörter Entladung zukäme. *Bei größerer Entfernung ist die Entladung hinreichend diffus, um einen solchen Effekt nicht aufkommen zu lassen.*“

2) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 425. 1899.

mit den sich aus der Theorie ergebenden Werten, falls das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ und das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ vor der Kathode bekannt ist. Hier soll zunächst die Rechnung für die erste Methode besprochen werden.

Um das Verhältnis Δ/δ berechnen zu können, muß man wissen, welches die Bahn der Kathodenstrahlen im Dunkelraum ist, falls noch ein homogenes Magnetfeld $\mathfrak{H}$ senkrecht zu dem elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ vor der Kathode vorhanden ist. Diese Bahn hängt aber ersichtlich von der Art der elektrischen Feldverteilung vor der Kathode ab. Würde $\mathfrak{E}$ konstant sein, so hätte man als Bahn eine gewöhnliche Cykloide, deren Achse senkrecht steht zu den magnetischen und zu den elektrischen Kraftlinien[1]), wäre aber das ganze Kathodengefälle als Kathodensprung unmittelbar an der Kathode vorhanden, so würden die Kathodenstrahlen Kreisbahnen durchlaufen. In Wirklichkeit nimmt $\mathfrak{E}$ ab mit dem Abstande von der Kathode[2]), die tatsächlichen Ablenkungen sollten sich also zwischen den aus den Kreisbahnen und den aus den Cykloidenbahnen berechneten ergeben.[3]) Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß im Magnetfeld die elektrischen Äquipotentialflächen nicht mitgebogen werden. Hierüber und über andere Störungen vergl. später § 10 und § 12.

1. Unter der Annahme, daß die Bahnen der Kathodenstrahlen *Kreise* sind, berechnet sich $(\Delta/\delta)_\varkappa$ auf folgende Weise (vgl. Fig. 7). Die Mitte c des Kanalstrahlenschattens auf der Kathode liegt im Fußpunkt der Senkrechten, die auf K errichtet, durch D geht. Die Mitte des diffusen Schattens auf dem Schirm S sei a. Nach der Voraussetzung (Kreisbahnen) liegt dann c und a auf einem Kreise, dessen Ebene senkrecht $\mathfrak{H}$ und dessen Mittelpunkt in die Ebene der Kathode fällt. Die letzte Bedingung ergibt sich daraus, daß die Kathodenstrahlen von der Kathode senkrecht ausgehen. Die Mitte b des scharfen Schattens muß dann, falls unsere Auffassung seiner Entstehung richtig ist, auf einem Kreise von demselben Radius liegen, dessen Ebene mit der ersten Kreisebene zusammenfällt, der

1) E. Riecke, Ann. d. Phys. **4.** p. 386. 1901.
2) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10.** p. 547. 1903.
3) W. Westphal, Ann. d. Phys. **27.** p. 583. 1908.

durch die Mitte von D geht und dessen Mittelpunkt auch wieder in der Kathodenebene liegt.

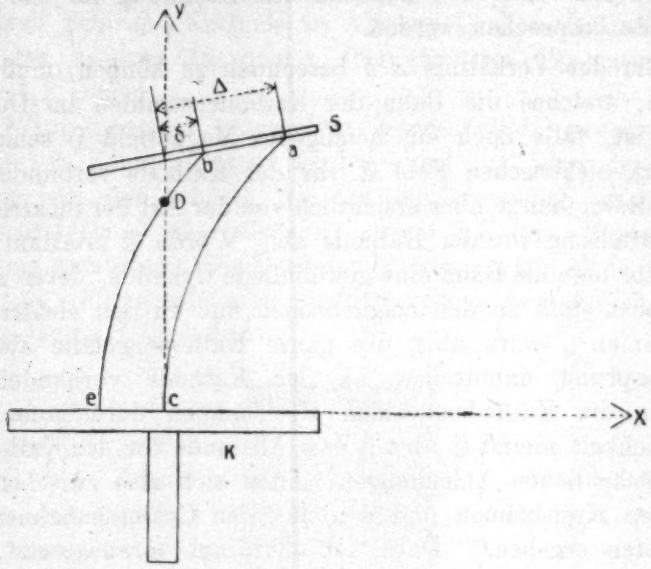


Fig. 7.

Nach den Methoden der analytischen Geometrie ergibt sich dann leicht:

$$(1) \qquad \Delta_\varkappa = \frac{r - y_0' C \pm \sqrt{r^2 - 2 y_0' r C - y_0'^2}}{\sqrt{1 + C^2}}$$

und

$$(2) \quad \delta_\varkappa = \frac{\sqrt{r^2 - y_0^2} - y_0' C \pm \sqrt{r^2 - 2 y_0' C \sqrt{r^2 - y_0^2} - y_0'^2 + y_0^2 C^2}}{\sqrt{1 + C^2}}.$$

Hierin ist: r = Radius der Kreisbahnen,

$$C = \operatorname{tg} \alpha = \frac{y_0'' - y_0'}{25{,}5 \sqrt{1 - \left(\frac{y_0'' - y_0'}{25{,}5}\right)^2}}$$

= Richtungstangente des Schirmes S, bezogen auf die Ebene der Kathode, y_0; y_0'; y_0'' haben die Bedeutung, wie sie sich aus Fig. 3 ergibt.

Das gesuchte Verhältnis ist also für Kreisbahnen:

$$(3) \quad \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)_\varkappa = \frac{r - y_0' C \pm \sqrt{r^2 - 2 y_0' r C - y_0'^2}}{\sqrt{r^2 - y_0^2} - y_0' C \pm \sqrt{r^2 - 2 y_0' C \sqrt{r^2 - y_0^2} - y_0'^2 + y_0^2 C^2}}.$$

Hierbei kommen nur die unteren Vorzeichen in Betracht, da wir es nur mit dem *ersten* Schnittpunkt von Kreis und Schirm zu tun haben.

Die numerische Rechnung ergibt unter Annahme beliebiger r die Werte der Tab. I.

Tabelle I.

r	Δ_∞	δ_∞	$\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)_\infty$
800 mm	1,45 mm	0,41 mm	3,54
400 „	2,94 „	0,83 „	3,56
200 „	6,10 „	1,73 „	3,53
100 „	13,7 „	4,01 „	3,41
80 „	18,7 „	5,64 „	3,32
70 „	23,5 „	7,25 „	3,24

2. Unter der Annahme, daß die Bahnen der Kathodenstrahlen *Cykloiden* sind, ist die Methode der Berechnung von Δ_C und δ_C dieselbe, nur werden die Rechnungen etwas unbequemer, da transzendente Gleichungen vorkommen, die teils durch Näherung, teils durch graphische Methode gelöst wurden.

In Fig. 7 mögen jetzt die Bögen ca resp. eb Cykloiden darstellen; ca werde der Kürze halber die unverschobene, eb die verschobene Cykloide genannnt. Beide Cykloiden haben denselben Radius ϱ des Rollkreises, da sie durch gleiches $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ erzeugt werden, ihre gemeinsame Ebene muß wieder senkrecht $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ liegen und ihre Rollgeraden müssen mit der Kathodenebene zusammenfallen, um der Bedingung zu genügen, daß in den Punkten c und e die Kathodenstrahlen die Kathode senkrecht verlassen.

Die analytische Geometrie ergibt dann für die unverschobene Cykloide:

$$\varrho = \frac{y_0'}{1 - \cos t_1 - C(t_1 - \sin t_1)}, \tag{4}$$

wobei t_1 den Wälzungswinkel für den Schnittpunkt der Cykloide mit dem Schirm darstellt. Die Bedeutung der anderen Größen ist dieselbe wie früher. Gleichung (4) wird benutzt, um bei

beliebiger Annahme von ϱ die t_1 zu berechnen. Ist t_1 bekannt, so ergibt sich:

$$\Delta_C = \frac{y_0'(t_1 - \sin t_1)\sqrt{1 + C^2}}{1 - \cos t_1 - C(t_1 - \sin t_1)}. \tag{5}$$

Bei der Berechnung von δ_C wurde folgendermaßen vorgegangen. Das Stück $ce = d$, um das die unverschobene Cykloide nach links verschoben werden muß, damit sie durch die Mitte von D geht, also die verschobene Cykloide wird, ergibt sich leicht zu:

$$d = \frac{y_0(t_0 - \sin t_0)}{1 - \cos t_0}, \tag{6}$$

wo t_0 den Wälzungswinkel für den Punkt D bedeutet. Aus der Bedingung

$$y_0 = \varrho(1 - \cos t_0),$$

die für die verschobene Cykloide gelten muß, ist aber t_0 bekannt, da für ϱ derselbe Wert wie bei Gleichung (4) einzusetzen ist. Damit ist dann auch d nach Gleichung (6) bekannt.

Bezieht man sich auf das Koordinatensystem, das in Fig. 7 angedeutet ist, so hat man als Gleichung der verschobenen Cykloide:

$$x = \varrho(t - \sin t) - d$$
$$y = \varrho(1 - \cos t),$$

als Gleichung des Schirmes S:

$$y = y_0' + xC.$$

Der Schnittpunkt der verschobenen Cykloide mit dem Schirm, und damit die δ_C wurden dann der Einfachheit halber graphisch bestimmt.

Unter Annahme beliebiger ϱ ergeben sich die Werte der Tab. II. Die Werte von $(\Delta/\delta)_C$ sind etwa genau auf zwei Einheiten der zweiten Dezimalen.

Tabelle II.

ϱ	Δ_C	δ_C	$\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)_C$
78,14 mm	22,71 mm	5,20 mm	4,37
162,0 „	14,06 „	3,18 „	4,42
340,9 „	9,18 „	2,06 „	4,46
738,4 „	6,00 „	1,34 „	4,48
1152 „	4,77 „	1,06 „	4,50
2250 „	3,39 „	0,75 „	4,52

§ 5. *Relative Messungen.* — Diese wurden in der Art angestellt, daß bei eingeschaltetem Magnetfeld möglichst rasch Δ und δ abgelesen wurden. Wenn auch der diffuse Schatten recht breit war, so ließ sich doch ziemlich einwandfrei die Lage seiner Mitte auf der Skala des Fluoreszenzschirmes bestimmen, wie die unabhängigen und gut übereinstimmenden Messungen beider Beobachter ergaben. Als Beispiel ist in Tab. III eine Meßreihe nach dem Beobachtungsjournal wiedergegeben. Es bedeutet: i den Magnetisierungsstrom, $\mathfrak{H}$ das daraus nach der Eichung sich ergebende Magnetfeld, V das Entladungspotential.

Tabelle III.

Datum 23. 8. 1917.

Nullpunkt des scharfen Schattens 25,8

„ „ diffusen „ . . . . . 27,5.

i Ampere	$\mathfrak{H}$ Gauss	V Volt	δ mm	Δ mm	$\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)_{beob.}$	Δ_C' mm	$\Delta_\varkappa'$ mm
0,500	8,1	1750	2,1	10,5	5,00	9,8	6,9
0,700	11,25	1900	2,8	11,5	4,11	13,5	9,5
0,400	6,55	2000	1,8	8,5	4,72	7,2	5,2
0,200	3,4	2000	1,3	5,5	4,23	3,4	2,6
0,900	14,4	2000	3,5	14,5	4,14	17,6	12,6
0,300	5,0	2100	1,2	6,5	5,42	5,2	3,8
0,950	15,1	2600	2,9	13,5	4,66	15,8	11,3
0,600	9,65	2200	2,3	11,0	4,78	10,5	7,5
0,400	6,55	2200	1,6	7,5	4,69	6,8	5,0
0,300	5,0	2300	1,0	5,7	5,70	5,0	3,7
0,600	9,65	2300	2,3	11,0	4,78	10,2	7,3
1,150	18,25	2300	3,8	17,0	4,47	22,2	16,3
0,250	4,15	2350	0,9	5,5	6,11	4,0	3,0
0,330	5,43	2425	1,1	6,5	5,91	5,3	3,9

Um den Vergleich der $(\Delta/\delta)_{beob.}$ mit den berechneten Werten auszuführen, sind die sämtlichen 64 beobachteten Werte so gemittelt worden, daß immer diejenigen Versuche zusammengefaßt sind, deren Δ innerhalb gewisser Bereiche liegen. Tab. IV gibt diese Mittel aller relativen Beobachtungen.

Über die Genauigkeit der beobachteten Δ/δ-Werte ist zu sagen, daß ihre mittlere Abweichung vom Mittelwert $\overline{\Delta/\delta}$ etwa 10 Proz. beträgt. Für die kleinen Δ-Werte sind diese Abweichungen etwas größer, für die größeren etwas kleiner. Hinzuweisen ist auch noch darauf, daß die Nullagen des scharfen

Tabelle IV.

Bereiche der Δ	Anzahl der Beobachtungen	$\overline{\Delta}$	δ	$\frac{\overline{\Delta}}{\delta}$
4,0— 5,9	7	5,24 mm	0,99 mm	5,29
6,0— 7,9	7	6,79 „	1,39 „	4,88
8,0— 9,9	7	8,43 „	1,84 „	4,58
10,0—11,9	15	11,02 „	2,41 „	4,57
12,0—13,9	15	12,67 „	3,09 „	4,10
14,0—15,9	9	14,72 „	3,43 „	4,29
16,0—17,9	3	17,0 „	3,97 „	4,28
18,0—19,9	1	18,5 „	4,0 „	4,63

und diffusen Schattens (vgl. Tab. III) nicht identisch sind und beträchtlich von dem Wert 25,5, den sie eigentlich nach den rein geometrischen Verhältnissen haben sollten (vgl. Fig. 3), abweichen. Auf diesen Punkt wird noch später in § 10 eingegangen werden.

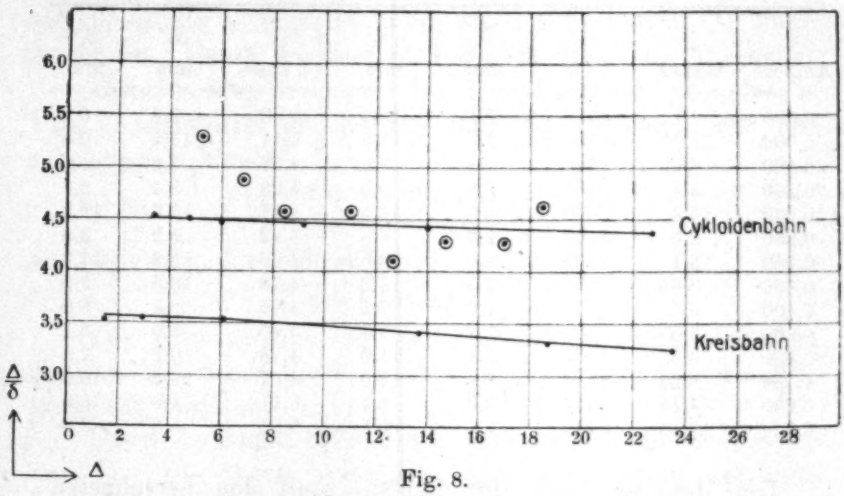


Fig. 8.

§ 6. *Vergleich der relativen Beobachtungen mit den Berechnungen.* — In Fig. 8 ist das Ergebnis der Tab. IV graphisch dargestellt und der Vergleich mit den Rechnungen des § 4 durchgeführt, indem sowohl für die Beobachtungen (⊙) als auch unter der Annahme von Kreis- und Cykloidenbahnen Δ/δ als Funktion von Δ eingezeichnet ist.

Wie man sieht, gruppieren sich die beobachteten Werte von $\overline{\Delta}/\delta$ ziemlich gut innerhalb ihrer Genauigkeitsgrenze um die Kurve, welche sich bei Annahme von Cykloidenbahnen

ergibt. Diese Annahme kommt wohl auch nach dem, was man über den Potentialverlauf im Crookesschen Dunkelraum weiß[1]), der Wirklichkeit näher als die Voraussetzung, daß das ganze Kathodengefälle als Kathodensprung direkt an der Kathode vorhanden sei, was zu Kreisbahnen führt. Die Versuche ergeben also ein Resultat, das mit der angezogenen Theorie der Erscheinung nicht in Widerspruch steht.

Vielleicht zeigen jedoch die beobachteten Werte von $\bar{\Delta}/\delta$ in Fig. 8 einen systematischen Gang, wenn man beachtet, daß der letzte Wert $\Delta/\delta = 4{,}63$ bei $\Delta = 18{,}5$ nur einer Ablesung entspricht, und zwar nimmt scheinbar $\bar{\Delta}/\delta$ mit wachsendem Δ ab. Dieser Gang könnte aber eventuell auch durch die geringere Genauigkeit der Δ/δ-Werte bei kleinen Δ bedingt sein. Von vornherein wäre zu erwarten gewesen, daß im Gegenteil bei kleineren Δ, die im allgemeinen auch kleineren $\mathfrak{H}$ entsprechen, die wirklichen Bahnen sich mehr den Kreisbahnen nähern als bei großen Δ. Denn Stark[2]) hat für eine der unsrigen ähnlichen Anordnung der Kathode gezeigt, daß der anomale Kathodenfall in langsam wachsenden Magnetfeldern abnimmt, womit dann auch nach Westphal[3]) der Kathodensprung geringer wird, also nur noch ein kleinerer Bruchteil des gesamten von den Kathodenstrahlen durchlaufenen Potentialgefälles unmittelbar an der Kathode liegt. Aus diesem Grunde müßte man also mit größeren Δ mehr cykloidenähnliche Bahnen erhalten. Doch es kann sein, daß die Versuchsgenauigkeit nicht groß genug ist, um diesen Effekt zu erkennen. Andere Fehlerquellen, welche auch eventuell diese Erscheinung überdecken und die Werte Δ/δ zu hoch erscheinen lassen können, werden später in § 10 diskutiert.

Zu bemerken ist noch, daß die Prüfung der Theorie durch derartige relative Messungen den Vorteil besitzt, daß das Magnetfeld und das elektrische Feld vor der Kathode nicht bekannt zu sein braucht.

§ 7. *Absolute Messungen.* — Eine größere Anzahl von Messungen (33) war so angestellt worden, daß gleichzeitig mit

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10.** p. 545. 1903.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. **12.** p. 31. 1903.
3) W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **14.** p. 244. 1912.

Δ und δ auch i resp. $\mathfrak{H}$ und V abgelesen wurde. Tab. III ist ein Beispiel einer solchen Reihe. Da zur Messung der Δ und δ das Auge sich etwas an Dunkelheit adaptiert haben mußte, konnte V erst *nach* den Ablenkungen der Schatten bestimmt werden. Das hatte den Nachteil, daß die V etwas zu klein beobachtet wurden, da während der Versuche das Entladungspotential abfiel. Es wurde darauf geachtet, die Ablesung von V möglichst schnell hinter der Bestimmung von Δ und δ auszuführen, um diesen Fehler zu verkleinern. Unter gewissen Annahmen läßt sich dann aus solchen Versuchen nach der Theorie der absolute Wert von Δ oder δ berechnen.

§ 8. *Absolute Berechnung von Δ.* Hat man ein homogenes elektrisches Feld von der Intensität $\mathfrak{E}$ und ein gleichzeitig vorhandenes, dazu senkrechtes magnetisches Feld von der Stärke $\mathfrak{H}$, so durchlaufen die Kathodenstrahlen, falls sie keine Anfangsgeschwindigkeit besitzen, eine Cykloidenbahn, wobei der Radius des sie erzeugenden Kreises gegeben ist durch[1]):

$$\varrho' = \frac{\mathfrak{E}}{\frac{e}{m}\mathfrak{H}^2}. \tag{7}$$

Nimmt man also für unsere Versuche an, daß das gesamte Entladungspotential sich gleichmäßig auf den Raum zwischen Kathode und Schirm verteilt (vgl. die Bemerkung oben in § 3, dazu Fig. 4), so ist etwa

$$\mathfrak{E} = \frac{V \cdot 10^8}{5} \text{ el.-magn. C. G. S.},$$

wenn V das in Volt abgelesene Entladungspotential bedeutet und für den nicht ganz konstanten Abstand Kathode—Schirm 5 cm angenommen wird. Damit lautet Gleichung (7):

$$\varrho' = \frac{V \cdot 10^8}{5\frac{e}{m}\mathfrak{H}^2} \text{ cm}. \tag{8}$$

Wird $e/m = 1{,}74 \cdot 10^7$ el.-magn. Einh. gesetzt, so ist in (8) rechts alles bekannt, und damit auch ϱ' in cm. Stellt man sich nun nach Tab. II Δ_C als Funktion von ϱ graphisch dar, so kann man aus dieser Kurve zu den berechneten ϱ' das zugehörige Δ_C' entnehmen. Dieser Wert Δ_C' ist dann die nach

1) Z. B. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, übers. von E. Marx. Leipzig bei Teubner 1906. p. 88.

der Theorie zu erwartende Ablenkung des diffusen Schattens bei den im Experiment vorhandenen Bedingungen von V und $\mathfrak{H}$, falls *Cykloidenbahnen* angenommen werden.

Unter der Voraussetzung, daß die Bahnen der Kathodenstrahlen *Kreise* sind, also das gesamte Potential direkt bei der Kathode durchlaufen wird, ergibt sich als Radien dieser Kreise in cm

$$r' = \sqrt{\frac{2 \cdot V \cdot 10^8}{\frac{e}{m}\mathfrak{H}^2}}, \tag{9}$$

wobei wieder e/m in absoluten el.-magn. Einh. auszudrücken ist.

Stellt man sich ebenso nach Tab. I $\Delta_\varkappa$ als Funktion von r graphisch dar, so kann man aus dieser Kurve zu den berechneten r' das zugehörige $\Delta_\varkappa'$ entnehmen. Dieser Wert $\Delta_\varkappa'$ ist dann die nach der Theorie zu erwartende Ablenkung des diffusen Schattens, falls Kreisbahnen angenommen werden.

Nach den Ausführungen des § 4 sollten die beobachteten Werte von Δ zwischen den Δ_C' und den $\Delta_\varkappa'$ liegen.

§ 9. *Vergleich der berechneten absoluten Werte mit den Beobachtungen.* — In Tab. III sind in der 7. und 8. Kolumne die aus V und $\mathfrak{H}$ nach dieser Methode berechneten Werte von Δ_C' und $\Delta_\varkappa'$ eingetragen. Um aber einen besseren Vergleich zu haben, sind in Tab. V die sämtlichen absoluten Messungen mit den berechneten Werten zusammengestellt. Dabei sind die $\Delta_{\text{beob.}}$, Δ_C' und $\Delta_\varkappa'$ solcher Messungen gemittelt worden, welche dasselbe $\delta_{\text{beob.}}$ hatten.

Tab. V lehrt folgendes. Abgesehen von der einen Beobachtung ($\delta = 1{,}3$ mm), welche aus dem ganzen Verlaufe der Reihe stark herausfällt und bei der wahrscheinlich ein gröberer Beobachtungsfehler in δ unterlaufen ist, zeigen die übrigen Versuche einen durchaus systematischen Gang. Bis etwa $\delta = 2{,}3$ mm liegen die beobachteten $\bar{\Delta}$-Werte nahe außerhalb oder aber zwischen den Werten $\bar{\Delta}_\varkappa'$ und $\bar{\Delta}_C'$, und zwar bei größeren δ näher den Kreiswerten, bei kleinen δ aber näher den Cykloidenwerten. Unterhalb $\delta = 2{,}3$ liegen dann die beobachteten Werte alle etwas oberhalb der $\bar{\Delta}_C'$. Im ganzen läßt sich aber wohl sagen, daß die beobachteten Werte tatsächlich den theoretischen Werten nahe benachbart sind, wenn man die Fehlergrenze berücksichtigt. Immerhin deutet der

Tabelle V.

Anzahl der Messungen	$\delta_{beob.}$	$\bar{\Delta}_{beob.}$	$\bar{\Delta}'_C$	$\bar{\Delta}_\varkappa'$
1	4,3 mm	17,5 mm	~26 mm	18,6 mm
3	3,8 „	16,3 „	20,2 „	14,7 „
1	3,5 „	14,5 „	17,6 „	12,6 „
11	3,3 „	13,0 „	16,4 „	11,6 „
1	2,9 „	13,5 „	15,8 „	11,3 „
1	2,8 „	11,5 „	13,5 „	9,5 „
6	2,3 „	11,0 „	10,8 „	7,7 „
1	2,1 „	10,5 „	9,8 „	6,9 „
2	1,8 „	9,5 „	7,3 „	5,3 „
1	1,6 „	7,5 „	6,8 „	5,0 „
1	1,3 „	5,5 „	3,4 „	2,6 „
1	1,2 „	6,5 „	5,2 „	3,8 „
1	1,1 „	6,5 „	5,3 „	3,9 „
1	1,0 „	5,7 „	5,0 „	3,7 „
1	0,9 „	5,5 „	4,0 „	3,0 „

systematische Gang auf noch vorhandene Fehler hin, die in § 10 besprochen werden.

In Tab. VI ist der Vollständigkeit halber noch das Resultat der gleichen Rechnung für δ angeführt. Von den 37 Versuchen dieser Tabelle sind 19 in der Tab. V enthalten, 18 Versuche sind andere. Gemittelt sind wieder die Messungen gleicher $\delta_{beob.}$

Tabelle VI.

Anzahl der Messungen	$\delta_{beob.}$	δ_C'	$\delta_\varkappa'$
1	4,3 mm	6,0 mm	5,5 mm
2	3,8 „	4,3 „	4,2 „
17	3,3 „	3,8 „	3,6 „
4	2,3 „	2,5 „	2,4 „
6	2,1 „	2,1 „	2,0 „
1	1,8 „	1,7 „	1,5 „
6	0,9 „	0,7 „	0,7 „

Auch hier liegen die beobachteten δ-Werte nahe den nach der Theorie berechneten, und auch jetzt ist wieder ein systematischer Gang zu erkennen, indem die $\delta_{beob.}$ erst kleiner als die $\delta_\varkappa'$, nachher aber größer als die δ_C' sind.

Unter Berücksichtigung des im folgenden § 10 gesagten darf aber wohl behauptet werden, daß diese Versuche die Theorie der Schattenerzeugung und damit die eingangs erwähnte Hypothese über die Entstehung der Kathodenstrahlen durchaus bestätigen.

§ 10. *Fehlerquellen.* Eine ganze Reihe von Fehlerquellen lassen sich bei diesen Messungen angeben, die für die, immerhin nicht großen, Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten verantwortlich gemacht werden können.

1. Wie schon in § 7 erwähnt, ist das gemessene Entladungspotential V wahrscheinlich zu klein, weil dasselbe erst *nach* der Bestimmung von δ und Δ abgelesen werden konnte. Dieser Fehler wird aber durch folgende Vernachlässigung kompensiert, wenn nicht gar überkompensiert. Bei der Annahme von Cykloidenbahnen ist das elektrische Feld vor der Kathode $\mathfrak{E} = V \cdot 10^8/5$ gesetzt worden, wo V das ganze abgelesene Entladungspotential an der Röhre bedeutet. Eigentlich sollte aber für V die wirkliche Potentialdifferenz zwischen Kathode und Schirm eingesetzt werden, also das Entladungspotential *verkleinert* um das Anodengefälle, das Gefälle in der positiven Säule und um das Gefälle in dem Teil der Glimmschicht, welche hinter dem Schirm liegt. Diese so korrigierte Potentialdifferenz sollte auch bei den Kreisradien [Gleichung (9)] benutzt werden. Der durch diese Vernachlässigung bewirkte Fehler beträgt, wie ein angenäherter Versuch lehrte, in V ungefähr 5 Proz. und bewirkt daher (vgl. Tab. V) bei $\delta = 3{,}8$ eine Erhöhung von $\bar{\Delta}_\varkappa' = 14{,}7$ auf $\bar{\Delta}_\varkappa' = 15{,}1$; bei $\delta = 1{,}1$ wird aber dadurch nur noch eine Erhöhung von $\bar{\Delta}_\varkappa' = 3{,}9$ auf $\bar{\Delta}_\varkappa' = 4{,}0$ hervorgerufen. Die absoluten Beträge der Vergrößerung der $\bar{\Delta}_C'$-Werte sind bei denselben δ etwa doppelt so groß wie bei den $\bar{\Delta}_\varkappa'$. Das Resultat der Tab. V kann also durch diesen besprochenen Fehler nicht wesentlich geändert werden.

2. Wegen der geringen magnetischen Ablenkbarkeit der Kanalstrahlen ist bei den Berechnungen immer die Voraussetzung gemacht worden, daß die Lage des Schattens der Kanalstrahlen auf der Kathode im magnetischen Felde keine Verschiebung erfährt, eine Voraussetzung, die bei den verwendeten Feldern von höchstens etwa 20 Gauss auch gerechtfertigt erscheint. Die Beobachtung zeigte aber, daß der Punkt c im Schatten auf der Kathode (vgl. Fig. 7) sich in stärkeren magnetischen Feldern (wesentlich größer als 20 Gauss) sichtbar nach links verschob, wenn, wie in Fig. 7, der diffuse Schatten der Kathodenstrahlen auf dem Schirm nach rechts abgelenkt wurde. Ähnliche Beobachtungen sind von Wiedemann und

Ebert[1]) sowie von Wehnelt[2]) gemacht, nach denen die Ansatzstelle der Kathodenstrahlen auf der Kathode in starken Magnetfeldern verschoben wird. Unter Berücksichtigung dieses Einflusses, dessen Größe aber schwer abzuschätzen ist, müßten die $\overline{\Delta}_C'$ und $\overline{\Delta}_\varkappa'$ *kleiner* ausfallen, und zwar um so mehr, je größer $\mathfrak{H}$, d. h. je größer $\delta_{\text{beob.}}$ ist. Der Grund für diese Erscheinung liegt offensichtlich in dem Mitbiegen der elektrischen Äquipotentialflächen, das durch die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen veranlaßt wird (vgl. darüber auch § 12).

3. Die wichtigste Fehlerquelle ist sicherlich die an dem schattenwerfenden Körper auftretende Deflexion der Kathodenstrahlen. Auch hier ist es schwer, die Größe dieses Einflusses abzuschätzen. Sicher läßt sich aber wohl über die $\overline{\Delta}_{\text{beob.}}$ aussagen, daß sie um so mehr durch die Deflexion vergrößert sein müssen, je kleiner die $\overline{\Delta}_{\text{beob.}}$ sind, da dann (vgl. Fig. 1) das Bündel II näher an D liegt. Auf diese Ursache ist nach unserer Meinung der systematische Gang der Tabelle V zurückzuführen, daß nämlich bei kleinen $\delta_{\text{beob.}}$ die $\overline{\Delta}_{\text{beob.}}$ außerhalb des berechneten Bereiches fallen, und zwar, daß sie größer sind als die $\overline{\Delta}_C'$. Der Einfluß der Deflexion auf die δ ist nicht so ohne weiteres angebbar. Die offensichtliche Tendenz der Δ/δ-Werte, bei kleinen Δ anzusteigen (vgl. Fig. 8) und selbst höher zu liegen, als der Annahme von Cykloidenbahnen entspricht, dürfte auch auf diesen Einfluß der Deflexion zurückzuführen sein. Die in § 5 erwähnte Beobachtung, daß die Nullagen des scharfen und diffusen Schattens (Tab. III) nicht identisch sind und beträchtlich von dem Sollwerte 25,5 abweichen, könnte wohl auch durch die Deflexion an dem Drahte D und durch die Feldverzerrung zwischen diesem und dem schiefstehenden Schirm erklärt werden.

Unter Berücksichtigung der hier besprochenen, hauptsächlichen Fehlerquellen muß man die Übereinstimmung in der Tab. V und VI zwischen den beobachteten und berechneten Werten als genügend erachten. In der Hauptsache verhindert die durch die Deflexion veranlaßte und kaum genügend zu

1) E. Wiedemann und H. Ebert, Sitzber. phys. med. Soc. Erlangen 1891. p. 28.

2) A. Wehnelt, Phys. Zeitschr. 2. p. 338. 1901.

berücksichtigende Fehlerquelle die genaue Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, worauf bei einem ähnlichen Problem auch Wehnelt[1]) aufmerksam gemacht hat.

§ 11. *Eine weitere Bestätigung.* — Bisher wurde die Trennung des Kanal- und Kathodenstrahlschattens immer durch das Magnetfeld bewirkt. Es gelingt dieses aber noch auf eine andere Methode. Bei richtig gewähltem Druck beobachtet man nämlich von der Seite im Entladungsrohr die in Fig. 9 schematisiert gezeichnete Erscheinung, falls der Beginn der negativen Glimmschicht *G* passend zwischen dem Draht *D* und dem Schirm *S* liegt. Der Kanalstrahlschatten zieht sich hier von *D* auf die Kathode, der Kathodenstrahlschatten von *D* zum Schirm. Auch hier haben wir also ohne Magnetfeld eine Trennung der beiden Schatten erreicht.

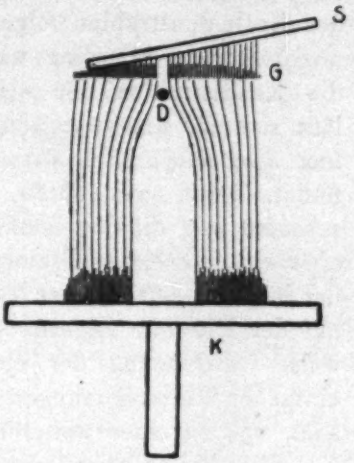


Fig. 9.

§ 12. *Das Mitbiegen der elektrischen Äquipotentialflächen im Magnetfeld.* — Es ist noch interessant zu bemerken, daß sich aus unseren Versuchen etwas über das Mitbiegen der elektrischen Äquipotentialflächen im Magnetfelde aussagen läßt. Von Wehnelt[2]) wurde gezeigt, daß die Niveauflächen vor der Kathode im Magnetfeld gegen die Achse des Entladungsrohres geneigt sind, doch war es ihm nicht möglich, zu bestimmen, welche Neigung die Niveauflächen gegen die Bahn der Kathodenstrahlen hatten. Bei seinen Potentialmessungen im dunklen Kathodenraum glühender Oxydkathoden nahm dann Westphal zuerst an[3]), daß die Niveauflächen bei schwacher magnetischer Ablenkung der Kathodenstrahlen sich nicht wesentlich verschieben, später[4]) aber, daß sie die Biegung der

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10**. p. 578. 1903.
2) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10**. p. 561. 1903.
3) W. Westphal, Ann. d. Phys. **27**. p. 580. 1908.
4) W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**. p. 226. 1912.

Kathodenstrahlen vollständig mitmachen. Das experimentelle Resultat, zu dem Westphal gelangte, ist, daß wenigstens bei der hohen Ionisation im Oxydkathodenstrahl bei magnetischer Ablenkung die Niveauflächen des Potentials der Krümmung der Kathodenstrahlen folgen.

Unter der allerdings nicht wahrscheinlichen Annahme, daß die Kanalstrahlen den elektrischen Kraftlinien ganz folgen, läßt sich für unsere gewöhnliche, *kalte* Kathode aussagen, daß hier *kein vollständiges* Mitbiegen der Äquipotentialflächen stattfindet. Denn sonst dürfte augenscheinlich keine Trennung des scharfen und diffusen Schattens im Magnetfelde erfolgen. Daß aber ein teilweises Mitbiegen jedenfalls eintritt, läßt sich aus der in § 10 beschriebenen Verschiebung des Kanalstrahlschattens auf der Kathode folgern. Zu beachten ist auch, daß bei teilweiser Mitbiegung der elektrischen Äquipotentialflächen die einfachen Voraussetzungen unserer Rechnung nicht mehr erfüllt sind, was zu einer weiteren Fehlerquelle Veranlassung gibt.

Wir haben auch experimentell zu sehen versucht, ob bei einer Oxydkathode dieselben Erscheinungen wie bei einer kalten Kathode eintreten, trotzdem hier nach Westphal die Äquipotentialflächen vollständig mitgebogen werden. Bei diesen Versuchen traten aber solche experimentellen Schwierigkeiten auf, daß uns die Erzeugung der beiden Schatten im Oxydkathodenstrahl bisher noch nicht gelungen ist.

§ 13. *Zusammenfassung der Resultate.* — Aus den Erscheinungen, die ein für Kathodenstrahlen undurchlässiger Körper in dem Kathodendunkelraume einer Entladungsröhre hervorbringt, haben Schuster, Villard, Wehnelt und Stark den Schluß gezogen, daß die Emission der Kathodenstrahlen durch den Aufprall von Kanalstrahlen auf die Kathode bedingt ist.

Die Folgerungen aus dieser Hypothese wurden für den Fall geprüft, daß dem Kathodendunkelraum gleichzeitig ein Magnetfeld überlagert wird. Die dann beobachteten Erscheinungen stehen nicht nur qualitativ im Einklang mit der Theorie, sondern auch quantitativ, falls die mit den beiden angewandten Meßmethoden verbundenen Fehlerquellen in Betracht gezogen werden.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 6. Mai 1918.)

3. *Zur Theorie molekularer und inneratomarer Vorgänge;*

von S. Ratnowsky.

Erster Teil.

Die wichtigen Erfolge, die die Quantentheorie in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Planck, Schwarzschild und Epstein, insbesondere aber durch diejenigen von Bohr und von Sommerfeld auf dem Gebiete der Theorie der Serienspektra zu verzeichnen hat, lassen es außer Zweifel, daß man in der *Quantenmethode* ein Mittel in der Hand hat, welches ermöglicht, fast in jedem einzelnen Falle, wo die klassische Behandlung eines Problems versagt, eine Lösung desselben zu finden, die mit der Erfahrung mehr oder weniger im Einklang steht. Sogar die Tatsache, daß diese Erfolge um den Preis der Einführung immer neuer Hypothesen erkauft wurden, Hypothesen, die nicht einmal von quantentheoretischem Standpunkte aus eine Begründung finden, vermindert keineswegs die Bedeutung der *Quantenmethode*. Denn es ist gerade als ein besonderes Charakteristikum der Quantenmethode zu bezeichnen, daß einfache, aber von Willkür nicht immer ganz freie Ansätze, die auf die eine oder andere Art das *Wirkungsquantum* h in die Behandlung des Problems einführen, genügen, um eine mit der Erfahrung verträgliche Lösung des Problems zu finden. Es wäre deshalb verlorene Mühe, wollte man die Quantentheorie durch eine andere Theorie ersetzen, aus der sich das Wirkungsquantum nicht ergibt. Denn ungeachtet der erwähnten Nachteile derselben wird heutzutage kaum jemand die große Bedeutung der Größe h in Frage stellen wollen.

Vielmehr glauben wir, daß es eine der wichtigsten Aufgaben der heutigen theoretischen Physik ist, die physikalische Natur dieser Größe, den Mechanismus, dem diese Größe entspringt, und somit die physikalische Grundlage der Quanten-

methode aufzufinden. Wir sind der Meinung, daß das Wesen der Quanten nicht etwa energetischer Natur ist im Sinne der Planckschen Quantenhypothese (und speziell in ihrer ursprünglichen Fassung), sondern in der inneren Konstitution der Stoffe und hauptsächlich in der Konstitution der Atome zu suchen ist. Von diesem Standpunkte aus scheinen uns speziell diejenigen Theorien der inneren Konstitution der Atome besonders wertvoll zu sein, welche innere Konfigurationsverschiebungen der Systeme Kern-Elektron(en) zulassen.

Wir halten daran fest, daß die klassische statistische Mechanik, bei ihrer Anwendung auf molekulare Vorgänge, zu richtigen Resultaten führt, sofern man bei solchen Vorgängen nichts unberücksichtigt läßt. Aber gerade bei Betrachtung solcher Vorgänge wurde nach unserer Meinung auf einen Umstand nicht Rücksicht genommen, darauf nämlich, daß bei Konfigurationssystemen Übergänge aus einer in eine andere stabile Konfiguration stattfinden können, und daß die Atome oder Moleküle, die in Wechselwirkung miteinander treten, sich nicht als absolut abgeschlossene Systeme verhalten; vielmehr muß jede Wechselwirkung zwischen den Atomen als mit inneratomaren Vorgängen verbunden betrachtet werden.

Die vorliegende Arbeit stellt nun einen Versuch dar, ausgehend von der klassischen statistischen Mechanik und Elektrodynamik unter Zuhilfenahme der Hypothese der *Eigenenergie*[1]) und ihrer elementaren Begründung, zu den wesentlichsten quantentheoretischen Beziehungen zu gelangen und auf diese Weise zu bestimmen, welcher Art der Mechanismus ist, der das Wirkungsquantum liefert.

---

§ 1. Um die Existenz einer Eigenenergie elementar zu begründen, stellen wir uns auf den Standpunkt, daß zwischen den Atomen und den Elektronen eines kondensierten Körpers ein inniger Zusammenhang besteht, was ja unter anderem in der von Haber[2]) entdeckten Beziehung zwischen den ultraroten und ultravioletten Eigenfrequenzen die beste Stütze findet.

---

1) S. Ratnowsky, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 18. p. 263. 1916.
2) F. Haber, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 1117. 1911.

Wir gehen nun von der allgemein angenommenen Vorstellung über die Atome aus: ein Atom sei aus einem positiv geladenen Kern und wenigstens einem Elektron zusammengesetzt. Die Frage: welches im speziellen das Atommodell ist, ob es etwa das Rutherfordsche Modell ist, bei welchem das Elektron oder die Elektronen um den Kern auf Kreisen oder Ellipsen sich bewegen, oder ob dieselben durch uns nicht näher bekannte Kräfte gemäß der Lorentzschen Dispersionstheorie an bestimmte Ruhelagen gebunden sind, um die sie quasielastische Schwingungen ausführen können, diese Frage ist für das Folgende zunächst unwesentlich und wir wollen sie vorläufig offen lassen, wenn wir auch später auf sie zurückkommen. Wesentlich für uns ist nur die Voraussetzung, daß Kern und Elektron weder „zusammenschmelzen", noch einen „festen" Dipol bilden können, bei welchem der Abstand der Pole unveränderlich ist. Wir wollen annehmen, daß der Abstand zwischen Kern und Elektron innerhalb bestimmter Grenzen veränderlich ist, etwa zwischen der „Peripherie der Atomsphäre" und einer inneren Sphäre um den Kern herum.

Da nun die zwei entgegengesetzten Ladungen des Atoms nach der Voraussetzung in einer gewissen Entfernung voneinander sich befinden, so werden dieselben nach außen hin sich nicht aufheben. Es wird also um das Atom herum ein Feld existieren müssen, das nun auf das Innere der benachbarten Atome wirken wird.

Denken wir uns, um einen möglichst einfachen Fall zu nehmen, ein kondensiertes System solcher einatomiger Moleküle geradlinig verteilt. Wir wollen dann annehmen, daß infolge der gegenseitigen Einwirkung des Kerns bzw. des Elektrons eines Moleküls auf das Elektron bzw. den Kern des benachbarten Moleküls der Abstand zwischen Kern und Elektron eines und desselben Moleküls, beim absoluten Nullpunkt der Temperatur am größten ist. Es sollen etwa der Kern im Mittelpunkte und das Elektron an der „Peripherie der Molekülsphäre" sich befinden. Dieses System ist nun Sitz einer potentiellen Energie beim absoluten Nullpunkt.

Wird bei einem solchen System der gegenseitige Abstand der Moleküle vergrößert, so wird die Anziehungskraft zwischen dem Kern eines Moleküls und dem Elektron des benachbarten Moleküls geschwächt, wodurch dann der Abstand zwischen

Kern und Elektron eines und desselben Moleküls verkleinert wird, d. h. bei einer gegenseitigen Verlagerung der Molekülmittelpunkte des betrachteten Systems findet in jedem Molekül eine gewisse Verschiebung des Elektrons gegen seinen Kern statt. Dadurch wird nun ein entsprechender Betrag der im System Kern-Elektron (Molekül) sich befindlichen Energie frei.

Solch ein System von Molekülen wird die Eigenschaft haben, daß es bei einem Versuch, die Schwingungsmittelpunkte der Moleküle voneinander zu entfernen, sich anders verhalten wird als bei einem Versuche, sie näher aneinander zu bringen. Denn infolge des Freiwerdens von Energie aus dem System Kern-Elektron beim Entfernen der Moleküle voneinander wird ein kleinerer Energieaufwand nötig sein, um dieses Entfernen zu bewerkstelligen, als der Energieaufwand beträgt, den man verwenden muß, um die Moleküle um gleichviel einander zu nähern; denn beim letzteren Vorgang wird ja noch von den Systemen Kern-Elektron Energie in das Innere aufgenommen.

Nun kann aber die thermische Ausdehnung der realen festen Körper nur dann erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Moleküle desselben asymmetrische Schwingungen ausführen[1]), d. h., um der genannten Erscheinung gerecht zu werden, muß man annehmen, daß die Moleküle des Körpers nicht nur um bestimmte Schwingungsmittelpunkte *rein periodische Schwingungen* ausführen, sondern daß mit einer Erhöhung der mittleren Energie der Moleküle des Körpers eine einseitige *Verlagerung* ihrer Schwingungsmittelpunkte verbunden ist.

Führt man demnach dem oben skizzierten System Wärmeenergie von außen zu, so wird im Mittel eine Vergrößerung des Abstandes der Schwingungsmittelpunkte der Moleküle stattfinden und somit auch eine Verminderung des mittleren Abstandes zwischen Kern und Elektron eines und desselben Moleküls. Diese Verkleinerung des mittleren Abstandes zwischen Kern und Elektron ist aber, wie oben auseinandergesetzt, mit einer Verminderung der potentiellen Energie des Systems Kern-Elektron verbunden. Es wird somit ein gewisser Betrag, der beim absoluten Nullpunkt in den Systemen Kern-

1) Vgl. Debye, Göttinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. B. G. Teubner. 1914.

Elektron (Moleküle) aufgespeicherten Energie frei. Wird also dem Körper von außen Energie zugeführt, so wird die mittlere Energiezunahme der einzelnen Moleküle desselben sich zusammensetzen aus zwei Teilen: 1. aus der von außen zugeführten Energie (mit der ja eine Verlagerung der Schwingungsmittelpunkte der Moleküle zusammenhängt) und 2. der Energie, welche, infolge der mit dem Obigen zusammenhängenden einseitigen Verlagerung des Elektrons gegen seinen Kern (Eigenenergie), aus dem Inneren der Systeme Kern-Elektron (Moleküle) frei wird. Diese letztere Energie kann nun pro Freiheitsgrad höchstens denjenigen Betrag erreichen, der einer Änderung der Energie des Elektrons bei einer Verschiebung desselben von der äußeren bis zu der inneren „Molekülsphäre" entspricht.

Unsere Hypothese lautet somit: Unter den Elektronen eines Atoms gibt es ein oder mehrere von solcher Art, daß man sie als eine Art Bindungselektronen betrachten kann, und die die Eigenschaft besitzen, sich gegen den Atomkern zu verschieben, falls der Abstand der Atome vergrößert wird. Bei dieser Elektronenverschiebung wird ein Teil der Energie des Systems Kern-Elektron(en) frei.

Wir glauben in dieser Vorstellung eine elementare Begründung der Existenz einer Eigenenergie der Körper zu haben. Wie in den früheren Arbeiten[1]) gezeigt wurde, genügt die Annahme der Existenz einer Eigenenergie, um das thermodynamische Verhalten der Körper zu erklären. Hier wollen wir weitere Folgerungen mitteilen, die aus der oben skizzierten Vorstellung über den Mechanismus, dem die Eigenenergie entspringt, sich ergeben.[2])

§ 2. Denken wir uns nun ein kondensiertes System, bestehend aus einer großen Zahl von Molekülen, die sich entsprechend der oben skizzierten Vorstellung verhalten, als Elementarsysteme, denen verschiedene Konfigurationen zukommen und die beim Übergang aus einer Konfiguration in eine andere notwendigerweise das Kraftfeld um sich herum ändern. Werden bei einem solchen Systeme die Moleküle

1) S. Ratnowsky, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 18. p. 263. 1916. Mitteil. d. Physik. Ges. Zürich. Kleiners Heft. 1910.

2) Vgl. zu diesem Paragraphen W. Wien, Vorlesungen über neuere Probleme der theoretischen Physik. 1913. Erste Vorlesung.

aus ihren Ruhelagen um eine Strecke x verschoben, so entsteht eine elastische Kraft, die diese Moleküle in die ursprünglichen Lagen zurückzieht. Überläßt man nun die Moleküle nach ihrer Verschiebung sich selbst, so werden sie eine schwingende Bewegung ausführen. Diese Bewegung wird aber keine reine periodische Schwingungen darstellen, und wir dürfen für dieselbe die Gültigkeit der Bewegungsgleichung $m\ddot{x} + fx = 0$ für reine periodische Schwingungen eines Massenpunktes nicht voraussetzen. Wir müssen vielmehr in Anlehnung an Debye[1]) annehmen, daß das am nächsten liegende einfache Kraftgesetz für die Molekülschwingungen

$$K_x = fx + gx^2 \tag{1}$$

ist, welches eben eine Asymmetrie in die Schwingungen einführt.

Aber auch in diesem Falle kann man mit einer gewissen Annäherung die Wärmeschwingungen als rein periodisch betrachten, nur nicht unter der Wirkung einer elastischen Kraft, welche der Entfernung aus der Nullage proportional ist, sondern der Entfernung aus einer neuen Lage $\bar{x}$ (welche von der ursprünglichen Ruhelage verschieden ist). Dazu braucht man nur anzunehmen, daß die Direktionskraft nicht mehr wie bei den rein periodischen Schwingungen f ist (wobei $g = 0$ ist, sondern daß sie gegeben ist durch $f_1 = f + 2g\bar{x}$, wo $\bar{x}$ die mittlere Verschiebung aus der Ruhelage bedeutet.

In der Tat, im Falle rein periodischer Schwingungen ist die Direktionskraft f unabhängig von der momentanen Lage des schwingenden Massenpunktes. Dagegen in unserem Falle der asymmetrischen Schwingungen ist diese in jedem Punkte der Bahn eine andere. Indem wir nun unter Direktionskraft die Größe

$$\frac{\partial K_x}{\partial x}$$

verstehen, so ist sie in jedem Punkte der Schwingungsbahn gegeben nach (1) durch

$$\frac{\partial K_x}{\partial x} = f + 2gx.$$

Denken wir uns also das Molekül zuerst durch eine äußere Kraft in die Lage $\bar{x}$ (gleich der mittleren Entfernung des

1) P. Debye, l. c.

Moleküls aus seiner Ruhelage) gebracht und lassen wir es dann um diese neue Lage Wärmeschwingungen ausführen, so führt es um diese neue Lage die Schwingungen unter der Wirkung einer Kraft

$$(f + 2g\bar{x})q$$

aus, wo q die Elongation in bezug auf $\bar{x}$ ist. Man kann somit die dem Körper zugeführte Energie in ihrem Verhalten den Molekülen desselben gegenüber so betrachten, als wenn sie zweierlei bewirken würde; erstens eine Verlagerung der Schwingungsmittelpunkte der Moleküle, die im Mittel durch $\bar{x}$ gegeben sei, und zweitens bewirkt sie, zusammen mit der aus den Molekülen (Kern-Elektronen-System) frei gewordenen Energie, um jene neue Schwingungsmittelpunkte Schwingungen der Moleküle, die wir nun als rein periodische Schwingungen betrachten können.

Indem wir durch q die Lagenkoordinate um den neuen Schwingungsmittelpunkt $\bar{x}$ und durch $p = m\dot{q}$ den zugehörigen Impuls bezeichnen, können wir für die gesamte Energie des Moleküls pro Freiheitsgrad setzen

$$(2) \qquad \left\{\frac{f}{2}\bar{x}^2 + \frac{g}{3}\bar{x}^3\right\} + (f + 2g\bar{x})\frac{q^2}{2} + \frac{p^2}{2m},$$

wo die erste Klammer, entsprechend Gl. (1), die zur Verschiebung der Schwingungsmittelpunkte nötige Energie bedeutet, während die zwei letzten Glieder die Schwingungsenergie um den neuen Schwingungsmittelpunkt darstellen.

Nun lassen sich aber die thermodynamischen Zustandsgrößen eines Systems berechnen, wenn eine der thermodynamischen Funktion, z. B. die freie Energie F, als Funktion der Zustandsvariablen v und T (Volumen und Temp.) bekannt ist. Denn wir haben dann die Beziehungen für die Entropie S, die Energie U und den Druck p,

$$(a) \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v; \quad U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad \text{und} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T.$$

Wirkt noch am System eine äußere Kraft K_x, die eine Arbeit $K_x d\bar{x}$ bei einer Verschiebung $d\bar{x}$ leistet, so haben wir, falls F als Funktion von $\bar{x}$ und T gegeben ist,

$$(3) \qquad K_x = \frac{\partial F}{\partial \bar{x}} = \varphi(\bar{x}, T),$$

was eine Beziehung zwischen K_x, $\bar{x}$ und T liefert.

In unserem Falle erfolgt nun die Verschiebung $\bar{x}$ unter der Wirkung einer *fiktiven äußeren Kraft*, die ja in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Denn die mittlere Verschiebung $\bar{x}$ wird durch die Wärmeenergie bewirkt. Es muß also die Größe $\bar{x}$ für alle Temperaturen auch dann der Funktion (3) genügen, wenn die Kraft K_a verschwindet, d. h. es muß in unserem Falle zwischen $\bar{x}$ und T die Beziehung bestehen

$$\varphi(\bar{x}, T) = 0. \tag{3'}$$

§ 3. Um nun die freie Energie F zu berechnen, wenden wir uns an die Gibbssche Statistik, berücksichtigen aber dabei den Umstand, daß nach der Hypothese der Eigenenergie, wie wir sie in § 1 dargelegt haben, nicht die gesamte Energie des Systems thermischer Natur ist; d. h., nach unserer Hypothese ist die im System enthaltene Energie nicht nur äußeren Ursprungs, sondern sie rührt teilweise von den im Inneren der Elementarsysteme (Moleküle) sich abspielenden Vorgängen (inneratomare oder innermolekulare Konfigurationsverschiebung) her. *Die gesamte Energie* ist nun nach unserer Voraussetzung unter den Gebilden des Systems verteilt, entsprechend den Gesetzen der statistischen Mechanik und die thermodynamischen charakteristischen Funktionen, wie freie Energie, Entropie usw., denen die Eigenschaft der Additivität zukommt, setzen sich darum jedes additiv zusammen aus den zwei Beträgen, von welchen der eine sich auf die von außen herrührende Energie, der andere sich auf *den* Energiebetrag bezieht, der aus dem Inneren der Elementarsysteme frei wird (also Eigenenergie).

Bezeichnen wir nun durch $q_1, q_2, \ldots$ die Lagenkoordinaten und durch $p_1, p_2, \ldots$ die Impulse, so gilt nach der statistischen Mechanik die Beziehung

$$e^{-\frac{\Psi}{kT}} = \int \ldots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 dq_2 \ldots dp_1 dp_2 \ldots, \tag{4}$$

wo der Größe Ψ die Bedeutung der freien Energie zukommt und ε die Energie des Systems bedeutet. Diese freie Energie setzt sich nach dem Vorhergehenden aus zwei Summanden zusammen

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_0, \tag{5}$$

von welchen der eine Ψ_1 auf die thermische Energie sich

bezieht und der andere Ψ_0 auf die Eigenenergie. So daß gesetzt werden kann[1])

$$(4') \quad e^{-\frac{\Psi}{kT}} = e^{-\frac{(\Psi_1+\Psi_0)}{kT}} = \int\dots\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots,$$

und für die Berechnung der thermodynamischen Funktion $F = \Psi_1$, der freien (thermischen) Energie, erhalten wir die Beziehung

$$(6) \quad e^{-\frac{\Psi_1}{kT}} = e^{\frac{\Psi_0}{kT}} \int\dots\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots$$

Nach dem, was im vorhergehenden Paragraphen dargelegt wurde, ist nun die Energie ε, falls wir unsere Rechnung der Einfachheit wegen auf ein System mit einem einzigen Freiheitsgrad anwenden, gegeben durch

$$(7) \quad \varepsilon = \frac{f}{2}\bar{x}^2 + \frac{g}{3}\bar{x}^3 + (f + 2g\bar{x})\frac{q^2}{2} + \frac{p^2}{2m}$$

und somit

$$(8) \quad e^{-\frac{\Psi_1}{kT}} = e^{\frac{\Psi_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{f}{2}\bar{x}^2 + \frac{g}{3}\bar{x}^3\right)} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{(f+2g\bar{x})}{2}q^2 + \frac{1}{2m}p^2\right]} dq\, dp.$$

§ 4. Um nun Ψ_0 zu bestimmen, denken wir daran, daß die Eigenenergie, die aus dem Inneren der elementaren Systeme (Atome, Moleküle) frei wird, unter den einzelnen Molekülen, zusammen mit der Wärmeenergie, als gesamte Schwingungsenergie verteilt ist und daß der Betrag der Eigenenergie pro Freiheitsgrad höchstens denjenigen Wert erreichen kann, der eben der Verlagerung des Elektrons aus der einen extremen in die andere extreme Lage entspricht. Man kann hier das Vorhandensein der Eigenenergie in der Weise berücksichtigen, daß man annimmt, jede der Variablen q und p erleide eine gewisse „Verschiebung" dadurch, daß zu der thermischen Energie noch die Eigenenergie hinzukommt. Aber diese „Verschiebung" ist an die Bedingung geknüpft, daß ihr Betrag für jede der Variablen q und p nicht größer werden kann, als es dem Grenzwerte der Eigenenergie entspricht, wenn wir eben die Eigenenergie durch diese Variablen ausdrücken.

---

1) S. Ratnowsky, l. c.

Wir können somit die Größe Ψ_0 aus der allgemein gültigen statistischen Beziehung (4) berechnen, aber unter Berücksichtigung der obigen Bedingung, daß es für jeden Freiheitsgrad des Systems einen Grenzwert der Eigenenergie gibt, d. h. daß die Integration nicht über den ganzen Phasenraum, der für die gesamte Energie im Unendlichen begrenzt ist, auszuführen ist, sondern nur innerhalb desjenigen Gebietes, innerhalb welchem die Lagen- und Impulskoordinaten für die Eigenenergie sich verschieben können. Bezeichnen wir den Grenzwert der Eigenenergie eines Freiheitsgrades durch ε_0, so ist dann

$$(9) \qquad e^{-\frac{\Psi_0}{kT}} = \iint\limits_{\left\{\frac{f+2g\bar{x}}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2 \leqq \varepsilon_0\right\}} e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{(f+2g\bar{x})}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2\right]} dq\,dp.$$

Dies ergibt nun zusammen mit Gl. (8) für die thermische freie Energie die Beziehung

$$(10) \qquad e^{-\frac{\Psi_i}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{f}{2}\bar{x}^2+\frac{g}{3}\bar{x}^3\right)} \cdot \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{(f+2g\bar{x})}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2\right]} dq\,dp}{\iint\limits_{\left\{\frac{f+2g\bar{x}}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2 \leqq \varepsilon_0\right\}} e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{(f+2g\bar{x})}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2\right]} dq\,dp},$$

wobei die Integration im Nenner, wie angedeutet, zu erstrecken ist über das Gebiet, welches durch die Ungleichheit

$$\left(\frac{f+2g\bar{x}}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2\right) \leqq \varepsilon_0$$

definiert ist. Man erhält nun für dieses Integral

$$(9') \qquad \iint\limits_{\left\{\frac{f+2g\bar{x}}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2 \leqq \varepsilon_0\right\}} e^{-\frac{1}{kT}\left[\frac{(f+2g\bar{x})}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2\right]} dq\,dp = 2\pi kT\sqrt{\frac{m}{f+2g\bar{x}}}\left(1-e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right),$$

und das Integral im Zähler liefert den Wert

$$2\pi kT\sqrt{\frac{m}{f+2g\bar{x}}}.$$

Es ergibt sich somit für die thermische freie Energie der Ausdruck

$$(11) \qquad \Psi_1 = F = \frac{f}{2}\bar{x}^2 + \frac{g}{3}\bar{x}^3 + kT\log\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right).$$

Die Größe

$$\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f + 2g\bar{x}}{m}} = \nu,$$

die in den beiden Integralen auftritt, ist entsprechend der Schwingungsgleichung

$$m\frac{d^2q}{dt^2} + (f + 2g\bar{x})q = 0$$

die Schwingungszahl des asymmetrisch schwingenden Gebildes um den neuen Schwingungsmittelpunkt $\bar{x}$, um den wir die Schwingungen angenähert als rein periodische betrachten. Wie man sieht, unterscheidet sich dieser Ausdruck für die Schwingungszahl von der Schwingungszahl

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

eines reine periodische Schwingungen ausführenden Gebildes durch das Auftreten in ν der Größe der mittleren Verlagerung $\bar{x}$, die ja für das Freiwerden der Eigenenergie nach unserer Vorstellung eine wesentliche Rolle spielt und der eine Bedeutung zukommt, welche einer wirklichen Volumenzunahme eines festen Körpers entspricht.

§ 5. Um nun weitere Berechnungen durchführen zu können, muß man zuerst die Größe ε_0 in Beziehung bringen zu denjenigen Größen, die für das betrachtete System charakteristisch sind, und deren Vorhandensein das Freiwerden der Eigenenergie bewirken. Man könnte zu diesem Zwecke vor allem den Weg der Hypothese einschlagen, d. h. zu unserer Hypothese des Freiwerdens einer Energie aus dem Inneren des elementaren Systems noch eine ergänzende Hypothese einführen, die geeignet wäre, in eindeutiger Weise ε_0 zu bestimmen. Indessen lehrt eine nähere Überlegung, daß dies keineswegs nötig ist, da verschiedene Wege sich einschlagen lassen, um ohne Einführung neuer Annahmen, gestützt auf die schon vorhandenen Ergebnisse unserer Wissenschaft, die Größe ε_0 in Beziehung zu bringen zu anderen charakteristischen Größen des Systems.

Zuerst hätte man daran denken können, dieselbe Methode anzuwenden, die Planck in seiner ersten Ableitung der Strahlungsformel benutzt hat, um das Elementarquantum der Energie in Beziehung zu bringen zu der Schwingungszahl des Resonators.[1])

In der Tat: mit Hilfe der Relationen (*a*) können wir aus (11) die Funktionen S und U bestimmen. Für S ergibt sich dann

$$12) \qquad S = k\left\{\frac{\varepsilon_0/kT}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}-1} - \log\left(1-e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)\right\}.$$

Man braucht nun diesen Ausdruck für die Entropie nur auf eine andere Form zu bringen und mit der auf rein thermodynamischem Wege ermittelten Funktion für die Entropie eines Resonators zu vergleichen. Es wird sich auf diese Weise für ε_0 dasselbe Resultat ergeben wie für das Plancksche Elementarquantum der Energie, daß nämlich $\varepsilon_0 = h\nu$.

Demgegenüber haben wir in früheren Arbeiten[2]) über die Eigenenergie einen anderen Weg vorgezogen, der wohl allgemeiner ist, indem er *nicht nur für Resonatoren ε_0 zu bestimmen ermöglicht, sondern auch für andere Systeme*, bei welchen die Eigenenergie eine Rolle spielt. In jenen Arbeiten haben wir uns darauf gestützt, daß die *gesamte* Entropie nicht durch die Gl. (12) allein gegeben ist; sondern diese bezieht sich nur auf die thermische Energie, während noch ein zweiter Ausdruck für die *Eigenentropie* aus Gl. (9) folgt. Nun soll aber nach unserer Hypothese für alle *thermodynamischen Vorgänge*, bei welchen es nur auf die thermische Energie ankommt, *die Entropie* durch (12) vollständig bestimmt sein. Wenn wir also (12) für hohe Temperaturen ($kT \gg \varepsilon_0$) entwickeln, und schreiben

$$(12') \qquad S = k\log T - k\log\frac{\varepsilon_0}{k} + k,$$

so muß dieser Ausdruck auch die Entropiekonstante des Stoffes enthalten.

Andererseits liefert (9) für den Grenzwert der Eigenentropie den Ausdruck

$$(9'') \qquad S_0 = k\log\frac{\varepsilon_0}{\nu},$$

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung.
2) S. Ratnowsky, l. c.

wo die beiden Größen ε_0 und ν für den Körper charakteristische Konstanten sind. Damit aber die Eigenentropie ohne Einfluß auf den Wert der thermischen Entropie bei irgendwelchen thermodynamischen Vorgängen sei [denn (12) enthält ja nach der Voraussetzung auch die Entropiekonstante], muß S_0 entweder gleich Null oder einer universellen Konstante sein. Da nun aber kein Grund vorliegt für $\varepsilon_0 = \nu$, in welchem Falle S_0 verschwinden würde, darf man also annehmen, daß ε_0/ν eine von Null verschiedene universelle Konstante ist,

$$\frac{\varepsilon_0}{\nu} = h.$$

Eigentlich bedeutet das Auftreten des Verhältnisses der beiden Konstanten ε_0 und ν in dem Grenzwert für die Eigenentropie nichts anderes als folgendes: *Die Formulierung* des Nernstschen Theorems, daß „beim Nullpunkt der absoluten Temperatur die Entropie eines jeden chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers einen bestimmten, von dem Aggregatzustande und von der speziellen chemischen Modifikation unabhängigen Wert besitzt", muß in Verallgemeinerung dahin lauten, daß beim abs. Nullpunkte der Temperatur die molekulare Entropie chemisch homogener fester oder flüssiger Körper nicht nur einen von dem Aggregatzustande und von der speziellen chemischen Modifikation bestimmten unabhängigen Wert, sondern für alle Körper einen und denselben konstanten Wert, nämlich denjenigen der Eigenentropie, besitzt. Es ist also nach unserer Auffassung die Nernstsche Formulierung, daß $\Delta S = 0$ für $T = 0$, nicht aber die Planck-sche $S = 0$ für $T = 0$ die zutreffendere ist, *wenn man die Eigenentropie berücksichtigt.*

Denken wir uns in der Tat den kondensierten Körper in einem Zustande, für welchen $kT \gg \varepsilon_0$ ist, so daß die Eigenentropie gegeben sei durch den Ausdruck (9″). Wollen wir nun, von diesem Zustande ausgehend, *bei konstant bleibendem Volumen*, den absoluten Nullpunkt der Temperatur erreichen. Dann sagt unsere Formel (12), daß die thermische Entropie bei dieser Temperatur verschwindet, was ja vollständig dem Nernstschen Theorem in der Planckschen Fassung

$$S = {}^{(v)}\int_0^T \frac{C_v}{T}\, dT$$

entspricht. Da bei diesem Vorgange die innere Konfiguration der elementaren Systeme (inneratomare oder innermolekulare Konfiguration) nicht geändert wird, so wird auch der Wert der Eigenentropie, in Anbetracht dessen, daß die Eigenenergie nur von der Konfigurationsänderung herrührt, die mit der Molekülverlagerung verknüpft ist, bis zum absoluten Nullpunkt unverändert bleiben. (Man könnte darum solch einen Vorgang *hinsichtlich der Eigenenergie als einen adiabatischen* bezeichnen.) Nun ist aber nach unseren Formeln die Eigenentropie in diesem Falle gegeben durch

$$S_0 = k \log \frac{\varepsilon}{\nu} .$$

Somit muß, da ja beim Zurückführen des Körpervolumens auf den normalen Zustand längs der Isothermen $T = 0$ die Änderung der Entropie ΔS gleich Null ist, ε/ν eine Konstante sein, und in Anbetracht der obigen Erwägungen eine universelle Konstante.

§ 6. Gehen wir nun zu den Formeln (11) und (12) zurück, so können wir diese durch Einführung der Konstante

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = h ,$$

in der Form schreiben

$$F = \frac{f}{2}\bar{x}^2 + \frac{g}{3}\bar{x}^3 + kT \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \tag{13}$$

und

$$S = k\left\{\frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)\right\} . \tag{14}$$

Berücksichtigen wir, daß man für

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f + 2g\bar{x}}{m}}$$

angenähert setzen darf

$$\nu = \nu_0\left(1 + \frac{g}{f}\bar{x}\right), \quad \text{wo } \nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}},$$

so erhalten wir aus (13) für $\partial F/\partial \bar{x}$

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{x}} = f\bar{x} + g\bar{x}^2 + \frac{g}{f}\frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

und mit Rücksicht auf (8) und (8')

$$f\bar{x} + g\bar{x}^2 = -\frac{g}{f}\frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}$$

und mit erlaubten Vernachlässigungen

$$\bar{x} = -\frac{g}{f^2}\frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}. \tag{15}$$

Somit gelangen wir aus unserer Hypothese der Eigenenergie zu derselben Formel für die mittlere Verlagerung des Moleküls, zu der Debye zuerst auf quantentheoretischem Wege gelangt ist. Es ist nun ohne weiteres klar, daß die hier entwickelte Vorstellung über die Natur der molekularen Vorgänge in den kondensierten Stoffen auch dieselben Zustandsgleichungen für den festen Körper liefern wird, die schon früher auf quantentheoretischem Wege von Debye und von mir aufgestellt wurden.[1])

§ 7. Wir haben vorausgesetzt, daß die Atom- oder Molekülschwingungen nicht ohne Einfluß auf die Elektronen im Inneren der Atome sind, indem wir ja angenommen haben, daß eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Kernen, die zu verschiedenen Atomen gehören, vorhanden ist. Dies ist nun gleichbedeutend mit der Vermutung, daß auch die Elektronen, oder wenigstens bestimmte Elektronen des Atoms an der Wärmebewegung teilnehmen. Dadurch wird aber scheinbar die Zahl der Freiheitsgrade bedeutend vermehrt und wir müssen für die Bestimmung der Funktion Ψ_1 schreiben

$$e^{-\frac{\Psi_1}{kT}} = \frac{\int\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 \dots dp_n \quad \int\int e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} dq_1' \dots dp_{n'}'}{\int\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 \dots dp_n \quad \int\int e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} dq_1' \dots dp_{n'}'},$$

$$\left\{\left(\frac{f}{2}q^2 + \frac{1}{2m}p_1^2 \leqq \varepsilon\right), \dots, \dots\right\} \quad \left\{\left(\frac{f'}{2}q_1'^2 + \frac{1}{2m'}p_1'^2 \leqq \varepsilon'\right), \dots, \dots\right\}$$

wo $n = 3N$ (N = Anzahl der Moleküle) und n' die Anzahl Freiheitsgrade der Elektronen ist und vorausgesetzt ist, daß die Eigenenergie über alle Freiheitsgrade verteilt ist. Wir erhalten dann für die thermische Entropie und Energie, unter

1) P. Debye, l. c. — S. Ratnowsky, Ann. d. Phys. 38. p. 637. 1912; Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. p. 75. 1913.

der Voraussetzung, daß die Elektronen des Atoms monochromatische Schwingungen ausführen, die Formeln

$$S = k\sum\left\{\frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} - \log\left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)\right\} + n'k\left\{\frac{\frac{h\nu_e}{kT}}{e^{\frac{h\nu_e}{kT}}-1} - \log\left(1-e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}\right)\right\},$$

$$U = k\sum\left(\frac{\frac{h\nu}{k}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\right) + n'k\frac{\frac{h\nu_e}{k}}{e^{\frac{h\nu_e}{kT}}-1},$$

wo ν_e die Schwingungszahl der Elektronen bedeutet. Man hätte nun befürchten können, daß diese Folgerung unserer Theorie in vollem Widerspruch mit der Erfahrung stehe, indem sich ja aus der letzten Gleichung ergibt, daß die spezifische Wärme eines einatomigen Körpers bedeutend über den klassischen Wert $3R$ steigen kann. Bedenkt man aber, daß die Eigentemperatur

$$\left(\frac{h\nu_e}{k}\right)$$

der Elektronen (wenn man mit Haber[1]) setzt $m_r\nu_r^2 = m_e\nu_e^2$) ca. 100- bis 1000mal größer ist als diejenige der Atome, so fällt dieser Einwand weg, da in diesem Falle das Glied, welches sich auf die Elektronen bezieht, erst bei sehr hohen Temperaturen einen merklichen Einfluß auf die spezifische Wärme bekommt, was ja in keinem Widerspruch mit der Erfahrung ist. Vielmehr gerade das Vorhandensein dieses Gliedes (und jede konsequente Theorie muß unserer Meinung nach ein solches enthalten) kann diejenigen Erfahrungsresultate erklären, die bei gewissen Körpern eine ziemlich starke Zunahme der spezifischen Wärme über den Wert $3R$ feststellen. Dagegen was eine eventuelle ganzzahlige Vervielfachung des Wertes $3R$ betrifft, so wird diese erst bei Temperaturen eintreten können, die weit außerhalb herstellbarer Temperaturen liegen.

§ 8. Bis jetzt haben wir die Elektronen im Atom nur insofern in den Betrachtungskreis gezogen, als wir ihr Verhalten bei den molekularen Vorgängen für die Existenz der

1) F. Haber, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 1121. 1911.

Eigenenergie verantwortlich machten. Jetzt wollen wir die Elektronen selbst näher untersuchen.

Wir haben von den Elektronen am Anfange angenommen, daß sie die Eigenschaft besitzen, unter Energieabgabe sich gegen den Kern des Atoms hin zu verlagern, wenn die Entfernung der Schwingungsmittelpunkte der Moleküle sich vergrößert. Dies zwang uns konsequenterweise, den betreffenden Elektronen eine Anteilnahme an den Wärmeschwingungen der Atome des Körpers zuzuschreiben. Somit führen diese Elektronen Schwingungen aus, die mit einer Verlagerung ihrer Schwingungsmittelpunkte verbunden sind. Dies bedeutet nun nichts anderes, als daß die Elektronen im Inneren der Atome asymmetrische Schwingungen ausführen (analog wie die Atome selbst), und nämlich von solcher Art, daß einer Verlagerung der Atome, welche von einer Energieaufnahme derselben resultiert, eine Verlagerung der Elektronen in den Atomen entspricht, mit der eine Verminderung der inneren potentiellen Energie des Systems Kern–Elektron verbunden ist. Diese Verminderung der potentiellen Energie im Inneren der Atome verursacht es, daß zu der thermischen freien Energie Ψ_1 noch die freie Energie Ψ_0 hinzukommt, welche nach dem Früheren gegeben ist durch

$$e^{-\frac{\Psi_0}{kT}} = \int\int_{(\varepsilon \leqq \varepsilon_0)} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 \ldots dp_n .$$

Wollen wir die mittlere Verlagerung des Elektrons im Inneren des Atoms bestimmen, so führen wir in ε die mittlere Verlagerung ξ des Elektrons ein, wie wir es früher für die Moleküle gemacht haben. Indem wir alle Konstanten, die sich auf die Elektronen beziehen mit Strich versehen, erhalten wir für die Energie des Elektrons

$$\varepsilon' = \frac{f'}{2}\xi^2 + \frac{g'}{3}\xi^3 + (f' + 2g'\xi)\frac{q^2}{2} + \frac{1}{2m'}p^2$$

und können nun wiederum die Schwingungen als reine periodische, um die neuen Schwingungsmittelpunkte ξ, betrachten. Hier beziehen sich die Variablen q und p auf die Elektronbewegung, und die Integration über diese Variablen, in dem Ψ_0 bestimmenden Integral, ist zu erstrecken innerhalb des Gebietes, welches definiert ist durch die Ungleichung

$$\frac{f' + 2g'\bar{\xi}}{2} q^2 + \frac{1}{2m'} p^2 \leqq \varepsilon_0',$$

wo ε_0' die Energie ist, die aus dem System Kern-Elektron bei der Verlagerung des Elektrons frei werden kann. Somit erhalten wir zur Bestimmung von Ψ_0 und somit auch der Größe $\bar{\xi}$ die Beziehung

$$(16)\quad e^{-\frac{\Psi_0'}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{f'}{2}\bar{\xi}^2 + \frac{g'}{3}\bar{\xi}^3\right)} \cdot \iint_{\left\{\left(\frac{f'+2g'\bar{\xi}}{2}q^2 + \frac{1}{2m'}p^2\right) \leqq \varepsilon_0'\right\}} e^{-\frac{1}{kT}\left[\left(\frac{f'+2g'\bar{\xi}}{2}\right)q^2 + \frac{1}{2m'}p^2\right]} dq\, dp.$$

Daraus ergibt sich für Ψ_0'

$$(17)\quad \Psi_0' = \frac{f'}{2}\bar{\xi}^2 + \frac{g'}{3}\bar{\xi}^3 - kT \log\left[\frac{kT}{\nu'}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0'}{kT}}\right)\right].$$

Berücksichtigen wir, daß nach dem Früheren [vgl. (8) und (8')]

$$\frac{\partial \Psi_0'}{\partial \bar{\xi}} = \varphi_0(\bar{\xi}, T) = 0,$$

so erhalten wir, mit erlaubten Vernachlässigungen, für die Verlagerung $\bar{\xi}$ des Elektrons

$$(18)\quad \bar{\xi} = -\frac{g'}{f'^2} kT + \frac{g'}{f'^2} \frac{h\nu_0'}{e^{\frac{h\nu_0'}{kT}} - 1},$$

wo

$$\nu_0' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f'}{m'}}$$

ist.

Indem wir nun den Ausdruck rechts für

$$\frac{h\nu_0'}{kT} \ll 1$$

entwickeln, so erhalten wir eine Beziehung zwischen der größten möglichen mittleren Verlagerung und dem Grenzwert der Eigenenergie $h\nu_0'$

$$(19)\quad \bar{\xi}_m = -\frac{1}{2}\frac{g'}{f'^2} \cdot h\nu_0'.$$

Man kann nun annehmen, daß der Betrag der Verlagerung alle Werte zwischen 0 und einem gewissen Werte r, der die Atomsphäre bestimmt, durchlaufen kann, so daß der Mittelwert derselben gleich ist $r/2$. Dann erhalten wir für den absoluten Betrag von r die Beziehung

$$(20)\quad r = \frac{g'}{f'^2} h\nu_0',$$

wobei $h\nu_0'$ die Energie des Elektrons ist, die dasselbe in der Entfernung r vom Kern besitzt. An diese Beziehung muß sich die weitere Untersuchung der Eigenschaften des Systems Kern-Elektron anschließen.

§ 9. Es entsteht nun die Frage: Welche sind die Folgerungen, die sich hinsichtlich der inneren Struktur des Atoms, aus unserer Betrachtung der molekularen Vorgänge und der erhaltenen Beziehung für den Elektronenabstand konsequenterweise ergeben? Wir haben früher, um die Theorie der Körper durchzuführen, die formale Hypothese der Existenz einer Eigenenergie aufgestellt und haben nun versucht, diese Eigenenergie in Zusammenhang mit inneratomaren Vorgängen zu bringen. Zu diesem Zwecke sind wir von einer allgemeinen Vorstellung, die nichts Spezielles über den Atombau aussagt, ausgegangen, daß nämlich die Eigenenergie ε_0 nichts anderes ist als die Energie, welche frei wird, wenn das Elektron aus einer bestimmten äußeren Lage im Atom in eine andere innere Lage übergeht. Obgleich diese äußere Lage dem Elektron zukommen soll, vermöge des Zusammenwirkens der inneratomaren Kräfte mit dem das Atom umgebenden äußeren Felde, welches von den benachbarten Kern-Elektronensystemen (Atome, Moleküle) herrührt, so haben wir doch vorausgesetzt, der Übergang aus der einen in die andere Lage komme dadurch zustande, daß das Elektron infolge der Asymmetrie seiner Schwingungen eine einseitige Verlagerung erleidet. Dies enthält somit die Annahme, daß das Elektron an bestimmte Lagen, um die es schwingen kann, gebunden ist.

Hier ist nun die Frage anzuknüpfen, ob das Atommodell, mit dem wir es zu tun haben, ein statisches oder ein dynamisches ist. Wohl ist die genaue Kenntnis der inneren Struktur des Atoms und auch die Beantwortung der hier gestellten Frage für das Vorhergehende ohne wesentliche Bedeutung. Denn man kann ja immer annehmen, daß das Kern-Elektronensystem unter der Wirkung gewisser, uns nicht näher bekannten Kräfte eine stabile, statische oder dynamische Konfiguration darstellt, wobei durch äußere Einflüsse diese Stabilität so gestört werden kann, daß das System in eine neue Konfiguration übergeht[1]), für welche die veränderten Kräfte

1) Die genaue Kenntnis dieser Kräfte kann ja nur die endgültige Lösung des Problems der Theorie der Materie liefern, oder sie hätte auch die Lösung deses Problems bedeutet.

die neue Stabilität herstellen. Dennoch wollen wir annehmen, daß das Atom ein dynamisches System ist, etwa in der Art des Rutherfordschen Atommodells bestehend, wie heutzutage allgemein angenommen wird, aus einem positiv geladenen Kern, um den herum Elektronen kreisen. Wir nehmen den einfachsten Fall, daß um den Kern ein einziges Eelektron herumkreist. Das Elektron sei im Gleichgewichte auf seiner Bahn unter der Wirkung der Coulombschen Anziehungskraft eE/r^2, welche durch die Zentrifugalkraft $m'\omega^2 r$ aufgehoben wird, so daß die Beziehung gilt

$$\frac{eE}{r^2} = m'\omega^2 r. \tag{21}$$

Diese Bedingung allein genügt bekanntlich nicht, um die Elektronenbahn zu stabilisieren. Als Stabilitätsbedingung wollen wir einführen die Bedingung, daß

$$m'\omega r^2 = c = \text{const}^{1}), \tag{22}$$

was ja im Grunde zusammen mit (21) nichts anderes bedeutet, als daß wir eine abstoßende Kraft, die mit der dritten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional wirkt, annehmen.[2]) Es ist also die abstoßende Kraft gegeben durch

$$m'\omega^2 r = \frac{c^2}{m' r^3} = \frac{C^2}{r^3}. \tag{23}$$

Wir denken uns nun das Elektron um ein sehr kleines q aus

---

1) Es ist kaum nötig zu bemerken, daß diese Bedingung mit der Bohrschen nicht äquivalent ist und daß sie auch keine neue Hypothese bedeutet. Vielmehr liegt diese Hypothese dem Begriffe des dynamischen Atommodelles zugrunde. Denn sobald man sich auf den Standpunkt stellt, daß das Atom ein stabiles dynamisches System ist, so drückt diese Bedingung die Existenzmöglichkeit eines solchen Systems aus; es ist nur die physikalisch-mathematische Formulierung des Begriffes eines „stabilen dynamischen Systems". Als wesentlicher Einwand gegen die Bohrsche Theorie ist nicht die Voraussetzung der Nichtausstrahlung des Elektrons auf seiner stabilen Bahn zu betrachten (denn sonst müßte man auf ein dynamisches Modell verzichten), sondern die Stabilitätsbedingung in der Form

$$m\,\omega_i r_i^2 = i\frac{h}{2\pi}$$

(und selbstverständlich die willkürliche Annahme, die in der zweiten Hauptregel ihren Ausdruck hat).

2) Vgl. J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 26. p. 792. 1913.

seiner Bahn verschoben und sich selbst überlassen. Es wirkt dann auf das Elektron die Kraft

$$m' \frac{d^2 q}{dt^2} = - \frac{e E}{r^3} q,$$

d. h. für q sehr klein gegenüber r führt das Elektron reine periodische Schwingungen aus. Für größere q soll nach dem Früheren das Elektron asymmetrisch schwingen. Es muß also noch ein zweites Glied in q^2 für die Kraft eingeführt werden. Es ist aber unserer Meinung nach nicht angebracht, einfach ein weiteres Glied der Entwicklung der Funktion

$$f(r) = \frac{C^2}{r^3} - \frac{e E}{r^3}$$

für $(r + q)$ zu nehmen. Denn das hätte eine vollständige Kenntnis der Kraftwirkungen im Inneren des Atoms vorausgesetzt. Nehmen wir an, daß für größere Verschiebungen des Elektrons aus der stabilen Bahn noch andere Kräfte ins Spiel treten, dennoch soll sich als zweites Kraftglied ein Ausdruck ergeben, der im wesentlichen eine ähnliche Gestalt hat wie das entsprechende Glied der Entwicklung der Funktion $f(r)$. Wir setzen somit für das die Asymmetrie der Schwingungen verursachende Kraftglied den Ausdruck

$$n \frac{e E}{r^4} q^2,$$

wo n nur noch eine Zahl sein kann.

Somit lautet das Kraftgesetz bei einer Verschiebung des Elektrons aus seiner stabilen Bahn

$$m' \frac{d^2 q}{dt^2} = - \frac{e E}{r^3} q - n \frac{e E}{r^4} q^2. \tag{24}$$

Nun ist aber nach dem vorhergehenden Paragraphen die gesamte mögliche Verlagerung des Elektrons, von seiner äußersten Lage im Atom bis zum Atomkern, gegeben durch

$$r = \frac{g'}{f'^2} h \nu_0', \tag{20}$$

wo f' und g' die Koeffizienten von q und q^2 im Ausdruck für die Kraft sind. Wir können darum setzen

$$f' = \frac{e E}{r^3} \quad \text{und} \quad g' = n \frac{e E}{r^4}.$$

Andererseits ist $h\nu_0' = \varepsilon_0'$ die Energie des Elektrons in der Entfernung r vom Kern, somit ν_0' die Schwingungszahl, mit der es in dieser Entfernung um seine Stabilitätslage schwingen kann, d. h.

$$\nu_0' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{eE}{m'r^3}}.$$

Dies liefert nun für (20)

$$r = n\frac{eE}{r^4}\cdot\left(\frac{r^3}{eE}\right)^2\cdot\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{eE}{m'r^3}},$$

und daraus

(25) $$1 = n\frac{h}{2\pi}\frac{1}{\sqrt{eEm'r}} \quad \text{oder} \quad \underline{r = n^2\frac{h^2}{4\pi^2 eEm'}}.$$

Soll nun das Elektron unter Energieabgabe oder Energieaufnahme seinen Abstand vom Kern ändern können, und knüpft man daran die Bedingung, daß das System Kern–Elektron bei einer solchen Änderung des gegenseitigen Abstandes von neuem ein stabiles System darstellt, so ist dies nur unter der Voraussetzung möglich, daß n bestimmte diskrete Zahlenwerte durchlaufen kann. Denn sonst müßte ja, da alle anderen Größen, die im Ausdruck (25) für r auftreten, universelle Konstanten sind, r eine universelle Konstante sein. Die natürliche Forderung also, daß das Atom ein innerhalb gewisser Grenzen stabiles System sein muß, und die heutzutage geläufige Vorstellung über den inneren Bau des Atoms lassen sich somit nur dann in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß *das Atom ein polystabiles System von solcher Art ist*, daß jeder stabilen Konfiguration, die durch den Abstand Kern-Elektron gleich r_n charakterisiert ist, ein bestimmter Zahlenfaktor n in (24) und (25) entspricht.

Führt man in (21) den Wert für r_n aus (25) ein, so erhält man für den entsprechenden Wert von ω

$$\omega_n = \frac{8\pi^3(eE)^2m'}{n^3h^3},$$

und durch Einsetzen dieser Werte von r_n und ω_n in (22) ergibt sich

(26) $$m'\omega_n r_n^2 = n\frac{h}{2\pi}.$$

Nun sind wir in dieser Arbeit von der Annahme ausgegangen, daß das Elektron im Inneren des Atoms sich gegen-

über dem Kern verlagern kann und daß mit dieser Verlagerung eine Energieabgabe vom Betrage ε verbunden ist. Für diesen Energiebetrag ergab sich, daß derselbe in einer einfachen Beziehung zu der Schwingungszahl ν steht

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = h.$$

Berücksichtigen wir, daß die Energie des Elektrons im Abstande r_n vom Kern unter Zuhilfenahme von (25) und (26) sich zu

$$W_n = \frac{2\pi^2 m' e^4 E^2}{n^2 h^2} \tag{27}$$

ergibt, so folgt, daß, wenn das Elektron aus der Konfiguration r_n in die Konfiguration r_k übergeht, eine Energieabgabe vom Betrage

$$\varepsilon_{kn} = h\nu_{kn} = W_k - W_n \tag{28}$$

stattfindet. D. h. einer solchen Energieabgabe entspricht eine Schwingungszahl

$$\nu_{kn} = \frac{W_k - W_n}{h},$$

eine Gleichung, die die bekannte zweite Hauptregel der Bohrschen Theorie bildet.

Wir gelangen somit zum Resultat, daß die die Entropie beim absoluten Nullpunkt der Temperatur (Eigenentropie) bestimmende Größe h in Gl. (9″), gleichzeitig diejenige Größe ist, welche nach Gl. (26) die Stabilität der inneren atomaren Konfiguration bedingt.

Wir können nun zum Schlusse dieses Teiles die folgende Überlegung machen. Nach unserer Voraussetzung verhalten sich die Atome eines kondensierten Systems nicht als absolut abgeschlossene Systeme, deren inneres von der gegenseitigen Einwirkung derselben unberührt bleibt, sondern gerade im Gegenteil die zwischenatomaren (oder zwischenmolekularen) Vorgänge sind mit den inneratomaren eng verknüpft. Da aber die inneratomaren Vorgänge, wenn sie mit einer Energieaufnahme oder Energieabgabe verbunden, solcher Art sind, daß sie eine Änderung der inneren Konfiguration darstellen, die gemäß den Ausführungen des letzten Paragraphen einen Übergang des Systems Kern-Elektron(en) aus einer stabilen Konfiguration in eine andere ebenfalls stabile bedeutet, so ist

anzunehmen, daß auch die molekularen Vorgänge, die jene inneretomaren zur Folge haben, ähnlicher Art sind, d. h. daß auch die atomaren (molekularen) Vorgänge disruptiv erfolgen. So daß z. B. nach dem Früheren bei der thermischen Ausdehnung eines festen Körpers eine Molekülverlagerung stattfindet, gleichzeitig mit der Elektronenverlagerung; da aber die letzte nur diskret erfolgen kann, so kann man annehmen, daß auch die erste, wegen dem innigen Zusammenhange der beiden, auf dieselbe Art erfolgt.

Dann hat aber die Anwendung der Quantelungsmethode auf molekulare Vorgänge ihre Begründung darin, daß die Moleküle eines kondensierten Körpers vermöge des zwischen ihnen wirkenden Feldes nur ganz bestimmte Gleichgewichtslagen haben können, d. h. man kann sagen, die Atome (Moleküle) können genau so wie die Elektronen im Atom nur ganz bestimmte diskrete Zustände durchlaufen, weil die Zwischenzustände labil sind. Man sieht übrigens, daß die atomaren Vorgänge nur dann solcher Art sein werden, wenn die Atome so nahe aneinander treten, daß eine inneratomare Beeinflussung zustande kommen kann, wie es z. B. beim kondensierten Körper speziell bei sehr tiefen Temperaturen der Fall sein soll.

Zweiter Teil.

§ 10. In zwei früheren Arbeiten[1]) über die Eigenenergie der Körper und auch im I. Teile dieser Arbeit wurden die Beziehungen zwischen dem Grenzwerte der Eigenenergie und den für die dort speziell behandelten Systeme charakteristischen Konstanten dadurch erhalten, daß der aus der Hypothese der Eigenenergie folgende Satz benutzt wurde, nach dem die *Eigenentropie eines Freiheitsgrades eine universelle Konstante sein muß.*[2]) In den zwei behandelten Fällen (l. c.) konnte dieser Satz lediglich dadurch erschlossen werden, daß man auf die abgeleiteten Entropieformeln selbst Bezug nahm und von denselben voraussetzte, daß sie für hohe Temperaturen auch die für die betrachteten Systeme charakteristische Entropiekonstanten enthalten. Diese Überlegung kann aber bei irgendwelchem System wiederholt werden, so daß man ganz allgemein

1) S. Ratnowsky, l. c.

2) Vgl. § 5 des 1. Teiles dieser Arbeit.

sagen kann, daß *die Grenzwerte* (für hohe Temperaturen) *der Eigenentropien für verschiedene Systeme mit gleicher Anzahl Freiheitsgrade einander gleich sind.*[1]) Die Folge davon wird nun die sein, daß der Phasenraum eines beliebigen Systems, der durch den Grenzwert der Eigenenergie des betreffenden Systems begrenzt wird (*Eigenenergiephasenraum*) sich durch die zuerst für schwingende Gebilde (mit einem Freiheitsgrad) eingeführte universelle Konstante h ausdrücken lassen wird, was dann auch eine Beziehung zwischen dem Grenzwert der Eigenenergie und den für das System charakteristischen Konstanten liefert.

§ 11. Nun können wir die Eigenentropie S_0 eines Systems von n Freiheitsgraden ausdrücken durch die Gleichung

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} S_0 &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial \Psi_0}{\partial T} \\ &= \frac{\partial}{\partial T}\left\{kT\log\left[\int\dots\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1\, dq_2 \dots dq_n\, dp_1 \dots dp_n\right]\right\}, \end{aligned}\right.$$

$$\{\varepsilon(q,p)\leqq\varepsilon_0 \text{ oder } \varepsilon(p)\leqq\varepsilon_0\}$$

wo die $q_1 \dots q_n$ und $p_1 \dots p_n$ Lagen bzw. Impulskoordinaten bedeuten.

Für hohe Temperaturen kann diese Gleichung, in welcher dann S_0 den Grenzwert der Eigenentropie darstellt, geschrieben werden

$$(1')\qquad S_0 = k\log\int_0^{\varepsilon_0}\dots\int dq_1\, dq_2 \dots dq_n\, dp_1 \dots dp_n .$$

Betrachten wir nun verschiedene Systeme $A \dots, B, \dots,$ von denen jedes die gleiche Anzahl Freiheitsgrade besitzt. Es sei $(S_0)^A$ die Eigenentropie des Systems A, $(S_0)^B$ diejenige des Systems B usw., so ist dann nach dem früher Auseinandergesetzten zu schreiben

$$(2)\qquad (S_0)^A = \dots = (S_0)^B = \text{const.}$$

Ist der Zustand des Systems A durch die Lagenkoordinaten $q_1', q_2' \dots$ und die Impulskoordinaten $p_1', p_2' \dots$ der Zustand des Systems B entsprechend durch die Lagen- und Impulskoordinaten $q_1'', q_2'' \dots, p_1'', p_2'' \dots$ bestimmt und sind die Grenzwerte der Eigenenergie dieser Systeme durch

1) Vgl. § 5 des I. Teiles dieser Arbeit.

ε_0', ε_0'' usw. gegeben, so können wir gemäß Gl. (2) und (1') setzen

$$(3)\quad \begin{cases} \int_0^{\varepsilon_0'} \dots \int dq_1' \dots dq_n' dp_1' \dots dp_n' = \dots = \dots \\ \qquad = \int_0^{\varepsilon_0''} \dots \int dq_1'' \dots dq_n'' dp_1'' \dots dp_n''. \end{cases}$$

D. h. *die Eigenenergiephasenräume für Systeme mit gleicher Anzahl Freiheitsgrade sind einander gleich.*

Haben wir es z. B. mit verschiedenen Modifikationen eines Körpers zu tun, so heißt es dann: *Der Eigenenergiephasenraum eines Systems bleibt beim Übergange dieses Systems aus einer Modifikation in eine andere erhalten.*

Oder auch: Geht der Körper aus einem Aggregatzustande in einen anderen über (z. B. aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen), so gilt derselbe Satz.

Hier ist nun noch zu bemerken, daß *die physikalische Natur der Systeme wesentlich berücksichtigt werden muß.* In der Tat, denken wir uns zwei materielle Systeme A' und A'', jedes bestehend aus

$$N = \frac{n}{3},$$

gleichartigen Gebilden mit je drei Freiheitsgraden. Ist nun das System A', auf welches sich das linksstehende Integral bezieht, von solcher Art, daß seine Gebilde alle möglichen Lagen annehmen können, während die Gebilde des Systems A'' an bestimmte Ruhelagen gebunden sind (z. B. A' sei ein Gas und A'' ein fester Körper), so ist dann das Integral, welches sich auf A' bezieht, durch $N!$ zu dividieren; denn in einem solchen Falle kann man sagen, daß zur Bestimmung des Zustandes des Systems A' sovielmal mehr Phasenpunkte gehören, als zur Bestimmung des Zustandes des Systems A'', auf wieviele Arten die Gebilde, die an feste Lagen gebunden sind, ihre Lagen vertauschen könnten. Diese Zahl ist aber gleich der Anzahl Permutationen, die man mit den N Gebilden ausführen kann.

Es muß somit die Beziehung (3) zwischen den Eigenenergiephasenräumen, im Falle, daß die oben erwähnten Eigenschaften den Systemen A' und A'' zukommen, geschrieben werden

$$(4)\quad \int_0^{\varepsilon'} \cdots \int dq_1' \ldots dq_n' dp_1' \ldots dp_n' = N! \int_0^{\varepsilon''} \cdots \int dq_1'' \ldots dq_n'' dp_1'' \ldots dp_n''.$$

Will man also den Grenzwert der Eigenenergie eines Systems A' von N Gebilden, die ihre Lagen vertauschen können durch charakteristische Größen des betreffenden Systems ausdrücken, *so setzt man den Eigenenergiephasenraum dieses Systems gleich dem $N!$-fachen Eigenenergiephasenraum eines zweiten Systems A''*, dessen Gebilde ihre Lagen nicht vertauschen können, für welches aber die Eigenenergie durch bekannte Konstanten gegeben ist. So kann man z. B. die Eigenenergie eines Gases in Beziehung setzen zu der Eigenenergie eines festen Körpers und auf die Weise zu der universellen Konstante h.

§ 12. Nun haben wir früher gefunden, daß im Falle, daß das System aus elastisch schwingenden Gebilden zusammengesetzt ist, der Grenzwert der Eigenenergie ε_0 eines Freiheitsgrades des betreffenden Systems sich ausdrücken läßt durch eine für das System charakteristische Größe ν, die Schwingungszahl, und eine universelle Konstante h ($\varepsilon_0 = h\nu$). Es fragt sich nun, wie der Grenzwert der Eigenenergie eines Systems sich durch die charakteristischen Größen dieses Systems und die Konstante h ausdrückt, wenn das System aus Gebilden besteht, die nur eine translatorische Bewegung ausführen und bei denen die potentielle Energie fehlt (Gas). Dies läßt sich mit Hilfe unseres Satzes, der durch Gleichung (4) ausgedrückt ist, einfach beantworten.

Wir betrachten zwei Systeme A' und A''. Es seien die Lagen- und Impulskoordinaten des Systems A' wie früher durch $q_1' \ldots q_n'$ bzw. $p_1' \ldots p_n'$ und diejenigen des Systems A'' durch $q_1'' \ldots q_n''$ bzw. $p_1'' \ldots p_n''$ bezeichnet. Die Energie von A' sei E', diejenige von A'' E''. Die zwei Systeme sollen sich dadurch unterscheiden, daß die Energie des einen gegeben ist durch

$$(a)\qquad E' = \frac{1}{2m}(p_1'^2 + p_2'^2 + \ldots + p_n'^2) \leqq E_0' \quad \text{(Gas)}$$

und die Energie des zweiten Systems durch

$$E'' = \frac{f}{2}(q_1''^2 + q_2''^2 + \ldots + q_n''^2) + \frac{1}{2m'}(p_1''^2 + \ldots + p_n''^2)$$

(fester Körper).

Das System A'' betrachten wir als Vergleichssystem, für welches also gilt, daß für einen einzigen Freiheitsgrad $\varepsilon_0 = h\nu$.

Nach dem, was in § 11 ausgeführt wurde, müssen wir zur Bestimmung von ε_0' setzen

$$(4) \quad \int_0^{\varepsilon_0'} \cdots \int dq_1' \ldots dq_n' \, dp_1' \ldots dp_n' = N! \int_0^{\varepsilon_0''} \cdots \int dq_1'' \ldots dq_n'' \, dp_1'' \ldots dp_n''$$

und berücksichtigen, daß, um die Konstante h einzuführen, das rechtsstehende Integral auf elastisch schwingende Gebilde mit je einem Freiheitsgrad bezogen werden muß. Wir müssen darum dieses Integral in ein Produkt von n 2fachen Integralen zerlegen; jedes erstreckt sich über das Gebiet, welches durch die Ungleichungen

$$\frac{f}{2} q_1''^2 + \frac{1}{2m'} p_1''^2 \leqq \varepsilon_0'', \ldots, \quad \frac{f}{2} q_n''^2 + \frac{1}{2m'} p_n''^2 \leqq \varepsilon_0''$$

definiert ist, wo ε_0'' der Grenzwert der Eigenenergie eines Freiheitsgrades bedeutet. Jedes dieser Integrale hat den Wert

$$\frac{2\pi \varepsilon_0''}{\sqrt{\frac{f}{m'}}} = \frac{\varepsilon_0''}{\nu} = h.$$

§ 13. Wir erhalten somit für die Bestimmung des Grenzwertes der Eigenenergie des Systems A' die Beziehung

$$(5) \quad \int_0^{\varepsilon_0'} \cdots \int dq_1' \ldots dq_n' \, dp_1' \ldots dp_n' = N! \, h^n.$$

Nun sind aber in diesem Integral die n Impulse $p_1', \ldots, p_n'$ nach (a) einer einzigen Grenzbedingung unterworfen. Denn da wir es hier mit einem Gase zu tun haben, so kann nur eine Zerlegung des Integrals in zwei $n$fache Integrale vorgenommen werden, von welchen das eine sich nur auf die Lagenkoordinaten bezieht und selbst in $n/3$ 3fache Integrale zerfällt, während das zweite über das ganze durch die Bedingung (a) bestimmte Gebiet zu erstrecken ist. Im Falle eines Gases liegt wohl kein Grund vor, diese letzte Grenzbedingung durch mehrere voneinander unabhängige zu ersetzen. Es muß somit in (5) die Integration über die Impulse entsprechend der Bedingung (a) ausgeführt werden.

Aber dann sind die zwei Phasenräume in (5), von denen der eine eine n-dimensionale „Hypersphäre", während der andere ein „Hyperparallelepiped" darstellt, nicht „kongruent". Denn

zwei Phasenräume, von welchen der eine eine „Hypersphäre" und der andere ein „Hyperparallelepiped" vorstellt und welche sich beide auf ein und dasselbe System beziehen, bedeuten nicht gleich große Wahrscheinlichkeitsgebiete, auch dann nicht, wenn die *gesamte vorgeschriebene Energie*, die zur Begrenzung der beiden Phasenräume gehört, gleich ist. D. h., haben wir es mit einem System zu tun und bestimmen wir den Phasenraum entweder durch

$$F(E_0) = \int_0^{E_0} \dots \int dp_1 \dots dp_n,$$

oder durch

$$F(\varepsilon_{01}, \varepsilon_{02}, \dots) = \int_{0,0,\dots}^{\varepsilon_{01}, \varepsilon_{02}, \dots} \dots \int dp_1 \dots dp_n$$

(wo $\varepsilon_{01}, \varepsilon_{02}, \dots$ voneinander unabhängig sind), so stellen diese zwei Phasenräume nicht gleich große Wahrscheinlichkeitsgebiete dar, wenn auch

$$E_0 = \varepsilon_{01} + \varepsilon_{02} + \dots,$$

denn die Menge der Phasenpunkte, die jedem von ihnen entspricht, ist nicht dieselbe.

Damit nun die beiden Phasenräume in (5) gleiche Wahrscheinlichkeitsgebiete darstellen, muß das rechtsstehende Integral auf voneinander unabhängige Variablenpaare der Energieparameter reduziert werden, d. h. dieses Integral muß noch mit

$$\frac{\left(\frac{n}{2}\right)!}{\left(\frac{n}{2}\right)^{n/2}}$$

multipliziert werden, damit die in (5) links und rechts stehenden Phasenräume „kongruent" werden.

Wir müssen somit im Falle des Gases anstatt (5) schreiben

$$(6) \qquad \frac{\left(\frac{n}{2}\right)!}{\left(\frac{n}{2}\right)^{n/2}} \int \dots \int dq_1' \dots dq_n' \int_0^{E_0'} \dots \int dp_1' \dots dp_n' = N!\, h^n.$$

Wie schon erwähnt, läßt sich das Integral über die Raumkoordinaten in $n/3$ 3fache Integrale zerlegen, von denen jedes sich auf ein einziges Molekül des Gases bezieht. Die Integration ist dann zu erstrecken über das ganze Volumen V

des Gases (die Dimensionen jedes Moleküls werden als zu vernachlässigend klein betrachtet). Die Integration über die Impulse ist über alle möglichen Werte derselben, die der Bedingung (a) entsprechen, zu erstrecken. Dies liefert dann, da $n = 3N$,

$$\frac{V^N (2\pi m)^{3/2 N} E_0'^{3/2 N}}{(3/2\, N)^{3/2 N}} = N!\, h^{3N}.$$

Indem wir nun für $N!$ den Stirlingschen Satz benutzen, erhalten wir mit erlaubten Vernachlässigungen

$$E_0' = \frac{3 N h^2 N^{2/3}}{4\pi m V^{2/3} e^{2/3}}.$$

Hier ist E_0' der Grenzwert der Eigenenergie der N Moleküle, jedes mit 3 Freiheitsgraden, und V das ganze Volumen des Gases. Bezeichnen wir den Grenzwert der Eigenenergie eines Parameters durch ε_0' und setzen wir

$$v = \frac{V}{N},$$

so erhalten wir

$$\varepsilon_0' = \frac{h^2}{4\pi m v^{2/3} e^{2/3}}. \tag{7}$$

§ 14. Nehmen wir an, daß die Ausdrücke für die thermische Energie und Entropie, die wir in dieser [vgl. Gl. (12) erster Teil] und den früheren Arbeiten abgeleitet haben, nicht nur für elastisch schwingende Gebilde, sondern für beliebige Systeme gelten, vorausgesetzt, daß man in jedem einzelnen Falle den Grenzwert der Eigenenergie des Systems bestimmt hat. Dies ist eine naheliegende Vermutung, speziell, wenn man bedenkt, daß in jenen Ausdrücken, abgesehen von universellen Konstanten, nur der Grenzwert der Eigenenergie als eine für das System charakteristische Größe auftritt. Es ist aber dann zu berücksichtigen, daß der Wert der Eigenenergie, die dort auftritt, auf zwei Parameter sich bezieht.

Wir wollen nun mit Hilfe des im vorhergehenden Paragraphen bestimmten Ausdruckes für die Eigenenergie eines einatomigen Gases das thermodynamische Verhalten desselben bestimmen. Wir setzen also für die Energie und Entropie des Gases

$$U = \tfrac{3}{2} N \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \tag{12a}$$

und

$$(12) \qquad S = \tfrac{3}{2} k N \left\{ \frac{\frac{\varepsilon_0}{kT}}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} - \log\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) \right\}$$

und rechnen so, als wenn die *Eigenenergie* nicht nur auf die Impulskoordinaten, sondern auch auf die Lagenkoordinaten der Gasmoleküle verteilt wäre. Dann muß in diesen Formeln für ε_0 nicht der Ausdruck (7), sondern ein verdoppelter Wert eingesetzt werden. Wir erhalten somit für die Energie bzw. Entropie eines „entarteten" einatomigen Gases

$$(8) \qquad U = \tfrac{3}{2} N \frac{\frac{h^2}{2\pi m v^{2/3} e^{2/3}}}{e^{\frac{h^2}{2\pi m v^{2/3} e^{2/3} kT}} - 1}$$

und

$$(9) \qquad S = \tfrac{3}{2} k N \left\{ \frac{\frac{h^2}{2\pi m v^{2/3} e^{2/3} kT}}{e^{\frac{h^2}{kT 2\pi m v^{2/3} e^{2/3}}} - 1} - \log\left(1 - e^{-\frac{h^2}{2\pi m v^{2/3} e^{2/3} kT}}\right) \right\}.$$

Der Ausdruck (8) für die Energie des entarteten einatomigen Gases unterscheidet sich nur sehr wenig von demjenigen, den Nernst[1]) auf Grund der Hypothese der Nullpunktsstrahlung aufgestellt hat. Es tritt nämlich bei uns der Zahlenfaktor $2\pi e^{2/3}$ statt wie bei Nernst 4π auf. Entwickeln wir den Entropieausdruck (9) für hohe Temperaturen

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m v^{2/3} e^{2/3} kT} < 1\right),$$

so erhalten wir für die Entropie eines idealen einatomigen Gases

$$(10) \qquad S = \tfrac{3}{2} k N \log \frac{2\pi e^{5/3} m v^{2/3} kT}{h^2}.$$

Dieser Ausdruck für die Entropie ist völlig identisch mit demjenigen, der sich aus dem in meiner früheren Arbeit aufgestellten Ausdruck für die Entropie des Gases bei hohen Temperaturen ergeben würde, und demjenigen, den Tetrode und Stern auf ganz anderen Wegen abgeleitet haben. Während aber die Berechnungen von Stern und Tetrode nur für

1) W. Nernst, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 18. p. 101. 1916.

den idealen Gaszustand gelten, gilt diejenige, die wir hier gegeben haben [Gl. (8) und (9)], für beliebig tiefe Temperaturen. Die einzige Ableitung der Entropiegleichung der Gase für beliebige Temperaturen, die wie die unsere gleichzeitig den durch Erfahrung gut bestätigten Tetrodeschen Wert für die Entropiekonstante liefert, ist diejenige, die Planck[1]) auf Grund der verallgemeinerten Quantenmethode gegeben hat. Nur unterscheiden sich die Planckschen Ausdrücke für die Energie und Entropie von denjenigen, die wir hier gegeben haben, durch besondere Kompliziertheit der dort auftretenden Reihen. Dagegen gelangt Nernst durch seine schon oben erwähnte Hypothese der Nullpunktsstrahlung zu einem von dem Tetrodeschen ein wenig verschiedenen Wert für die Entropiekonstante. Viel größere Abweichungen für die Entropiekonstante ergeben sich aber aus den Entropiegleichungen, die von Sommerfeld und Lenz[2]), Keesom[3]), Sackur[4]) und von Scherrer[5]) ermittelt wurden.

Wir können somit den durch die Erfahrung gut bestätigten Ausdruck (10) für die Entropie idealer Gase als eine wichtige Stütze der hier entwickelten Vorstellung betrachten.

§ 15. Eine weitere Stütze für unsere Auffassung ergibt sich, wenn wir unsere Betrachtung auf ein zweiatomiges Gas anwenden.

Denken wir uns ein System zweiatomiger Moleküle. Wie üblich, wollen wir das Molekül als ein starres Gebilde ansehen, welches aus zwei durch eine starre Gerade miteinander verbundenen Massenpunkten besteht und um seinen Schwerpunkt rotieren kann. Wir betrachten hier nur die Rotationsbewegung dieser Gebilde. Die Lage eines solchen Gebildes, wenn es um einen im Raume festen Punkt (Schwerpunkt) rotiert, ist durch die sphärischen Koordinaten φ (zwischen 0 und 2π) und ϑ (zwischen 0 und π) bestimmt.

---

1) M. Planck, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 653. 1916.

2) A. Sommerfeld u. W. Lenz, Göttinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Leipzig, B. G. Teubner, 1914.

3) H. Keesom, Physik. Zeitschr. 14. p. 665. 1913; 15. p. 695. 1914.

4) O. Sackur, Ann. d. Phys. 36. p. 958. 1911; Nernst-Festschrift 1912, p. 405; Ann. d. Phys. 40. p. 67. 1913.

5) P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916.

Die Energie eines Systems von n solchen Gebilden ist dann gegeben durch

$$\sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i' = \sum \frac{J}{2} (\dot{\vartheta}_i^2 + \sin^2 \vartheta_i \dot{\varphi}_i^2),$$

wo J das Trägheitsmoment bedeutet. Oder, indem wir die beiden Impulse

$$\eta_i = \frac{\partial \varepsilon_i'}{\partial \dot{\vartheta}_i} = J \dot{\vartheta} \quad \text{und} \quad \psi = \frac{\partial \varepsilon_i'}{\partial \dot{\varphi}_i} = J \sin^2 \vartheta_i \dot{\varphi}_i$$

einführen, können wir für die Energie schreiben

$$\sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i' = \sum \frac{1}{2J} \left(\eta_i^2 + \frac{\psi_i^2}{\sin^2 \vartheta_i} \right).$$

Wollen wir nun die Eigenenergie bestimmen, so wenden wir die Beziehung (4) oder (3) an, je nachdem, ob die beiden Massenpunkte (falls die beiden Atome vollständig identisch sind) ihre Lage vertauschen können oder nicht. D. h. es kommt darauf an, ob die Achsen der Moleküle sich um Winkel von 180° frei drehen können[1]) oder ob die Moleküle nur um ihre im Raume festen Schwerpunkte Pendelschwingungen ausführen, von solcher Art, daß jeder der Massenpunkte nie in die Hemisphäre des anderen gelangt (z. B. Moleküle einer Flüssigkeit oder eines Gases und diejenigen eines kristallinischen Stoffes). In diesem letzten Falle haben wir es ja eigentlich mit einem Analogon zu den elastisch schwingenden Gebilden zu tun. Dagegen ist *immer* die Beziehung (3) zu verwenden, wenn die beiden Massenpunkte des Gebildes in irgendwelcher Hinsicht als verschieden betrachtet werden können. Als solche kann man sie aber immer dann gelten lassen, wenn jedes Gebilde des Systems einen Dipol darstellt. Dies ist eigentlich auch in denjenigen Fällen zulässig, wo man es mit zweiatomigen Gasmolekülen (mit gleichartigen Atomen) zu tun hat.[2])

1) Da wir ja angenommen haben, daß die Gebilde nur um im Raume feste Punkte rotieren, so kommt hier für den Vergleich mit Gebilden, die um feste Punkte elastische Schwingungen ausführen, nur noch die Vertauschbarkeit der Lagen der zu jedem der rotierenden Gebilde gehörenden beiden Massenpunkte in Betracht, nicht aber die Vertauschbarkeit der Lagen der Gebilde selbst.

2) Vgl. hierzu H. Tetrode, l. c.

Wir können somit hier für die Bestimmung des Grenzwertes der Eigenenergie des Systems, unter Berücksichtigung, daß man hier jedes Gebilde für sich als System betrachten darf, entsprechend den zwei Freiheitsgraden des Gebildes setzen

$$(11)\quad \int_0^{\varepsilon_0'}\!\!\cdots\!\int d\varphi\, d\vartheta\, d\eta\, d\psi = \iint_{\left\{\frac{f}{2}q^2+\frac{1}{2m}p^2 \leqq \varepsilon_0\right\}} dq_1\, dp_1 \iint dq_2\, dp_2 = \frac{\varepsilon_0^{\,2}}{\nu^2} = h^2.$$

Oder nach Ausführung der Integration links

$$8\pi^2 J \varepsilon_0' = h^2$$

und

$$\varepsilon_0' = \frac{h^2}{8\pi^2 J}.$$

Setzen wir nun diesen Wert für ε_0' in die Formeln (12) und (12a) für die Entropie und Energie ein, so erhalten wir für die Entropie der N Gebilde, die von der Rotationsenergie herrührt,

$$(12)\quad S = kN\left\{\frac{\frac{h^2}{8\pi^2 J k T}}{e^{\frac{h^2}{8\pi^2 J k T}}-1} - \log\left(1-e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 J k T}}\right)\right\},$$

und für die Energie

$$(13)\quad U = N\frac{\frac{h^2}{8\pi^2 J}}{e^{\frac{h^2}{8\pi^2 k T}}-1}.$$

Diese zwei Formeln habe ich schon früher in einer Arbeit[1]) auf direktem Wege unter Voraussetzung der Existenz der Eigenenergie abgeleitet.

Der Ausdruck für die Energie (13) unterscheidet sich von demjenigen, den Nernst auf anderem Wege ermittelt hat[2]), durch das Auftreten bei uns der Zahl 8 statt wie bei Nernst 2. Dementsprechend ergibt unsere Formel mit Hilfe der Euckenschen Messungen der spezifischen Wärme des Wasserstoffs für das Trägheitsmoment desselben den Wert

$$J = 0{,}89 \cdot 10^{-41},$$

---

1) S. Ratnowsky, Mitteil. d. Physik. Ges. Zürich, Kleiner-Heft. p. 131. 1916.

2) W. Nernst, l. c. p. 98.

während nach Nernst ist $J = 3{,}57 \cdot 10^{-41}$. Andere Werte für J wurden gefunden (quantentheoretisch): $J = 1{,}36 \cdot 10^{-41}$ (Holm, Planck), $J = 1{,}47 \cdot 10^{-41}$ (Einstein und Stern), $J = 0{,}69 \cdot 10^{-41}$ (Ehrenfest), $J = 0{,}34 \cdot 10^{-41}$ (Weyssenhoff) und von Debye aus der Konstitution des Wasserstoffmoleküls mit Hilfe des Bohrschen Atommodells $J = 2{,}99 \cdot 10^{-41}$.[1])

Wichtig ist nun der Ausdruck (12) für die Entropie. Aus diesen ergibt sich, daß für

$$\frac{h^2}{8\pi^2 J k T} \ll 1,$$

d. h. für hohe Temperaturen

$$S = kN - kN \log \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}$$

oder

$$S = kN \log \frac{8\pi^2 J k T e}{h^2}. \tag{14}$$

Das ist genau der zuerst von Tetrode und dann von Planck ermittelte Wert für den Rotationsanteil der Entropie.

Wir haben nun in (11) vorausgesetzt, daß die zwei Atome des Moleküls sich in irgendwelcher Hinsicht unterscheiden, d. h., daß, wenn sie auch als Atome identisch sind, sie dann im Molekül wenigstens verschiedene Funktionen ausfüllen. Ist dies nicht der Fall, d. h. müssen wir bei einem zweiatomigen Gase die beiden Atome als in jeder Hinsicht identisch betrachten (wie es z. B. bei dem Debyeschen Wasserstoffmolekül der Fall ist), so muß man dann, entsprechend dem oben Auseinandergesetzten, nicht von dem Ausdruck (3), sondern von dem Ausdruck (4) ausgehen. Dann tritt in (11) rechts noch ein Faktor 2 auf. Dementsprechend wird in allen Formeln dieses Paragraphen anstatt des Faktors 8 der Faktor 4 auftreten, und unsere Formeln werden dann lauten

$$U = N \frac{\frac{h^2}{4\pi^2 J}}{e^{\frac{h^2}{4\pi^2 J k T}} - 1}, \tag{13'}$$

1) P. Debye, Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 1915. In dieser Arbeit ist ein anderer Wert für J angegeben. Wir zitieren nach der Arbeit von W. Nernst, l. c.

$$(12') \qquad S = kN\left\{\frac{\frac{h^2}{4\pi^2 JkT}}{e^{\frac{h^2}{4\pi^2 JkT}}-1} - \log\left(1-e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 JkT}}\right)\right\}$$

und für hohe Temperaturen

$$(14') \qquad S = kN\log\frac{4\pi^2 JkTe}{h^2} \cdot {}^{1})$$

Der Wert (13') für die Energie wird dann mit Hilfe der Euckenschen Messungen der spezifischen Wärme des Wasserstoffs für das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls ergeben

$$J = 1{,}78 \cdot 10^{-41}.$$

Somit ergibt unsere Theorie für die der Rotation der Moleküle entsprechende Energie und Entropie eines zweiatomigen Gases im allgemeinsten Falle (z. B. Moleküle mit verschiedenen Atomen, oder Moleküle, die in irgendwelcher

1) Es sei hier bemerkt, daß man diesen Wert für die Entropie rotierender Gebilde mit zwei Freiheitsgraden auch erhält, wenn man mit Hilfe der verallgemeinerten Planckschen Quantentheorie in Anlehnung an die in der Weyssenhoffschen Arbeit (Ann. d. Phys. **51**. p. 285. 1916) verwendete Methode quantentheoretischer Behandlung der Dipole in einem Richtungsfelde, die zwei Freiheitsgrade des Dipols als im Planckschen Sinne inkohärent betrachtet. Durch die Einführung des Richtungsfeldes wird bewirkt, daß beide Freiheitsgrade voneinander getrennt werden, d. h. als inkohärent behandelt werden können. Man erhält dann für die spezifische Wärme (der Rotation) des Wasserstoffs einen Ausdruck, der sich auf die Form zurückführen läßt

$$(1) \qquad C_{2R} = Nk\sigma^2\frac{d^2}{d\sigma^2}\left\{\log\sum_{n=1}^{\infty} n\, e^{-\sigma n^2}\right\}$$

für

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 JkT}$$

sehr groß liefert sie

$$C_{2R} = 18Nk\sigma^2 e^{-8\sigma}$$

und für kleine σ

$$C_{2R} = Nk.$$

(Vgl. P. Epstein, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **18**. p. 402. 1916.) Die Formel (1) stimmt mit den Euckenschen Messungen ziemlich gut überein und liefert für J den Wert $2{,}12 \cdot 10^{-41}$.

Mit einer Untersuchung dieses quantentheoretischen Problems habe ich Frau S. Rotszajn betraut, die demnächst die ausführlichen Resultate bezüglich der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe auch veröffentlichen wird.

Hinsicht eine Polarität aufweisen) die Ausdrücke (12) und (13). Dagegen in speziellen Fällen (vollständig identische Atome) sind diese zwei Größen durch (12′) und (13′) gegeben.

Für die gesamte Entropie eines zweiatomigen Gases bei hohen Temperaturen oder auch für

$$\frac{h^2}{2\pi m v^{2/3} e^{2/3} kT} \ll 1 \quad \text{und} \quad \frac{h^2}{8\pi^2 J k T} \ll 1$$

können wir mit Rücksicht auf (10) und (14) schreiben

$$S_g = \tfrac{3}{2} k N \log \frac{2\pi m v^{2/3} e^{2/3} k T}{h^2} + k N \log \frac{8\pi^2 J k T e}{h^2}$$

oder

$$(15) \qquad S_g = k N \log \frac{(2\pi m)^{3/2} v \cdot 8\pi^2 J (kT)^{3/2} e^{3/2}}{h^3} .$$

§ 16. Zum Schluß wollen wir hier noch einen aus unserer Theorie sich ergebenden Satz mitteilen, der in Hinblick auf die vor kurzem von Sommerfeld[1]) veröffentlichte Arbeit uns von besonderem Interesse zu sein scheint.

Betrachten wir ein System von n Massenpunkten, die eine ebene Bewegung auf einer gemeinsamen Bahn um einen festen Punkt ausführen. Es seien nun r_i und φ_i die Lagenkoordinaten der einzelnen Massenpunkte des Systems. Die kinetische Energie des Systems ist dann gegeben durch

$$\sum_{i=1}^{i=n} \tfrac{1}{2} m_i (r_i'^2 + r_i \varphi_i'^2).$$

Wir nehmen an, daß die radiale Bewegung so langsam vor sich geht, daß man $r_i'^2$ im Vergleich mit $r_i^2 \varphi_i'^2$ vernachlässigen kann. Wir haben es dann mit einem zyklischen System zu tun. Die r_i sind also die Parameter des Systems und die φ_i die zyklischen Koordinaten. Die Energie des Systems ist dann

$$\sum_{i=1}^{i=n} \tfrac{1}{2} m_i r_0^2 \varphi_i'^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i' = E' .$$

Sind nun die Massenpunkte alle *gleichartig*, so müssen wir zur Bestimmung der Eigenenergie den Satz (4) benutzen.

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 53. p. 498. 1917.

Indem wir die Impulskoordinaten durch

$$\psi_i = \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \varphi_i'}$$

bezeichnen, erhalten wir für die Energie

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\psi_i^2}{2 m r_0^2} = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i' = E.$$

Und nehmen wir an, daß die einzelnen Impulskoordinaten voneinander unabhängig sind, so können wir den Satz (4) in der Form schreiben

$$\left[\int\int d\varphi\, d\psi\right]^n = n! \left[\int\int_{\left\{\frac{f q^2}{2} + \frac{p^2}{2m} \leqq \varepsilon_0\right\}} dq\, dp\right]^n,$$

wo die Integration über φ zwischen 0 und 2π und über ψ zwischen 0 und $\psi_0 = \sqrt{2 m r_0^2 \varepsilon_0'}$

$\left(\varepsilon' = \frac{\psi^2}{2 m r_0^2}$ und $\varepsilon_0' = \frac{\psi_0^2}{2 m r_0^2}$ der Grenzwert der Eigenenergie$\right)$ auszuführen ist. Dies ergibt nun

$$\left(2\pi \sqrt{2 m r_0^2 \varepsilon_0'}\right)^n = n! \left(\frac{\varepsilon_0}{\nu}\right)^n = n!\, h^n$$

und daraus

$$(16) \qquad 4\pi^2 \cdot 2 m r_0^2 \varepsilon_0' = (\sqrt[n]{n!})^2 h^2, \quad \varepsilon_0' = \frac{\left(\sqrt[n]{n!}\right)^2 h^2}{8\pi^2 m r_0^2},$$

oder, wenn wir wieder das Impulsmoment ψ_0 einführen,

$$4\pi^2 \psi_0^2 = (\sqrt[n]{n!})^2 h^2$$

und

$$(17) \qquad \psi_0 = \sqrt[n]{n!}\, \frac{h}{2\pi}.$$

Wenden wir diese Überlegung auf die um den Kern eines Atoms kreisenden Elektronen an, deren Bewegung wir als eine zyklische im Falle der Stabilität betrachten, so sehen wir, daß das früher gefundene Resultat (Impulsmoment $= h/2\pi$) nur für den Fall gilt, daß man es mit einem einzigen um den Kern herumkreisenden Elektron zu tun hat. Bei mehreren Elektronen, die auf denselben Kreis sich bewegen, kommt für das Impulsmoment jedes Elektrons noch der Zahlenfaktor $\sqrt[n]{n!}$ in Betracht.

Nun hat Sommerfeld in seiner oben erwähnten Arbeit[1]) über die Dispersionstheorie die Impulsmomente der Elektronen verschiedener Stoffe aus der Dispersion der betreffenden Stoffe berechnet und ist zu dem Resultate gelangt, daß diese nicht durch $h/2\pi$, sondern durch Werte bestimmt sind, die für den Fall mehrerer Elektronen auf derselben Bahn größer als $h/2\pi$ sein müssen. Auf Grund des erhaltenen Zahlenmaterials spricht dann Sommerfeld die Vermutung aus, daß der Ansatz für das Impulsmoment im Falle mehrerer Elektronen, die auf einem Kreise sich bewegen, die Form haben muß

$$\text{Impulsmoment} = \sqrt{n}\,\frac{h}{2\pi}, \quad \text{(Sommerfeld)}$$

wo n die Anzahl der Elektronen bedeutet. Indes ist keine theoretische Begründung eines solchen Ansatzes vorhanden. Nun stimmt aber der aus unserer Betrachtung sich ergebende Satz für das Impulsmoment eines Elektrons

$$\text{(17')} \qquad \text{Impulsmoment} = \sqrt[n]{n!}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt[n]{n!}\,p_q$$

($p_q = h/2\pi$) besser mit den aus der Dispersionstheorie sich ergebenden Resultaten überein als derjenige von Sommerfeld vermutungsweise aufgestellte. Denn es ist auffallend, daß die aus dem Sommerfeldschen Ansatz berechneten Werte

$$p_s = \sqrt{n}\,\frac{h}{2\pi}$$

alle kleiner sind als diejenigen, welche sich aus der Dispersion ergeben. In der untenstehenden Tabelle geben wir die von Sommerfeld aus der Dispersion berechneten Werte des Impulsmomentes $p_{\text{Dis.}}$ an und diejenigen, welche aus dem Sommerfeldschen Ansatze $p_s = \sqrt{n} \cdot p_q$ und aus unserem Satze (17) $\psi_0 = \sqrt[n]{n!}\,p_q$ folgen.

	H_2	O_2	N_2	NO
$p_{\text{Dis.}} : p_q$	1,10	1,47	1,74	1,74
$p_s : p_q$	1,0	1,41	1,73	1,61
$\psi_0 : p_q$	1,0	1,41	1,817	1,656

1) A. Sommerfeld, l. c.

Unsere Theorie liefert somit nicht nur den von Bohr willkürlich (bis zu einem gewissen Grade auch vom quantentheoretischen Standpunkte willkürlich) gemachten Ansatz für das Impulsmoment eines Elektrons, sondern sie führt insofern darüber hinaus, als sie für den Fall mehrerer Elektronen auf derselben Bahn den Satz (17) ergibt und somit jenen Bohrschen Ansatz verallgemeinert. Übrigens glauben wir nicht, daß es möglich sein wird, durch die Sommerfeldsche Art rein dynamischer Quantelung zu einer theoretischen Begründung weder des Ausdruckes

$$\sqrt[n]{n!}\,\frac{h}{2\pi}$$

für das Impulsmoment noch desjenigen von Sommerfeld vermutungsweise aufgestellten

$$\sqrt{n}\,\frac{h}{2\pi}$$

zu gelangen.

Küsnacht bei Zürich, 3. April 1918.

(Eingegangen 15. April 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

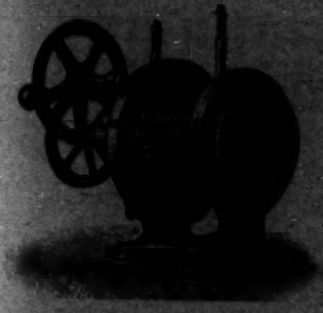
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. — System Gaede, D.R.P. angemeldet

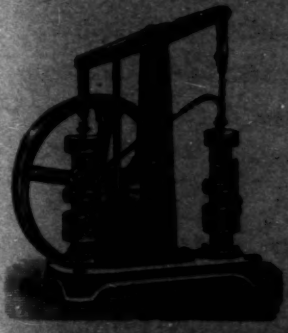


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



Alle Arten von Luftpumpen!

Trockene rotierende Luftpumpen,

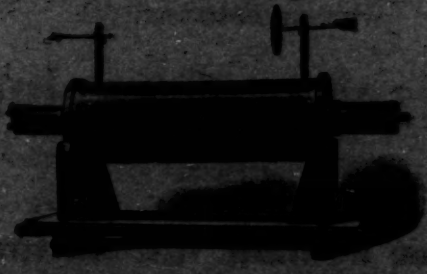
Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Hebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	J. Stark, O. Hardtke und G. Liebert. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie	569
2.	J. Stark. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VIII. Neue im elektrischen Feld erscheinende Hauptserien des Heliums	577
3.	G. Liebert. Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums	589
4.	G. Liebert. Eine neue Heliumserie unter der Wirkung des elektrischen Feldes	610
5.	A. Gockel. Beiträge zur Kenntnis von Farbe und Polarisation des Himmelslichtes	617

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 16.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie;*

von J. Stark, O. Hardtke und G. Liebert.

1. *Einleitung.* — Diejenigen Serien des Heliums, welche von langsamen Kathodenstrahlen zur Emission gebracht werden und zuerst bekannt wurden, haben gemäß früheren Darlegungen[1]) des einen von uns das positive einwertige Heliumatomion als Träger. Die Linien der He I-Serien werden von dem elektrischen Feld qualitativ und angenähert auch quantitativ in derselben Weise wie die Serien des Lithiums beeinflußt und zwar abweichend von den Serienlinien des Wasserstoffs dissymmetrisch zerlegt oder ohne Zerlegung verschoben.[2])

Nun sind dem Helium noch weitere Serien eigentümlich. Vor allem hat A. Fowler[3]) eine intensive im Ultraviolett verlaufende Serie an einer Mischung von Helium und Wasserstoff beobachtet. N. Bohr[4]) hat sie dem Helium zugeschrieben und für ihre Wellenzahl die Formel angegeben:

$$n = N\left[\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{m}{2}\right)^2}\right], \quad m = 4, 5, 6 \ldots .$$

Die ersten Glieder dieser Serie haben die Wellenlängen λ 4686, 3203, 2733 A. Im Frühjahr 1914 hat der eine[5]) von uns die Linie λ 4686 an reinem Helium ohne die Wasserstofflinien beobachtet. H. Rau[6]) hatte bereits zuvor an einer

1) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 16. p. 468. 1914.

2) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. S. Hirzel, Leipzig 1914.

3) A. Fowler, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 73. Nr. 2. Dez. 1912; Zeitschr. f. wiss. Photogr. 12. p. 357. 1913.

4) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 1. 1913.

5) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 16. p. 468. 1914.

6) H. Rau, Ber. d. Phys.-med. Ges. Würzburg, 26. Febr. 1914.

Mischung von Helium und Wasserstoff die grundlegende Beobachtung gemacht, daß Kathodenstrahlen jene Linie erst dann zur Emission bringen können, wenn ihre Geschwindigkeit den Schwellenwert 75—80 Volt überschritten hat. Hieraus und aus seinen Erfahrungen über das Auftreten der Linie in den Kanalstrahlen, vor der Kathode und in der positiven Säule folgerte der eine von uns[1]), daß der Träger der Fowlerschen Serie das positive zweiwertige Heliumatomion ist, also das Heliumatom, das zwei negative Elektronen verloren hat.

Bei dieser Sachlage erhebt sich die interessante Frage, in welcher Weise die Linien der Fowlerschen Serie von dem elektrischen Feld beeinflußt werden, ob ähnlich den Serien des He^+-Atomions oder ähnlich der Balmerschen Serie des H^+-Atomions, insofern das H^+- und das He^{++}-Ion darin übereinstimmen, daß sie beide kein weiteres Elektron verlieren können. Auch für die Prüfung der Epsteinschen Quantentheorie[2]) des Effektes des elektrischen Feldes auf Spektrallinien hat die experimentelle Untersuchung der Fowlerschen Serie in dieser Hinsicht erhebliche Bedeutung.

Die erste Linie der Fowlerschen He-Serie, λ 4686, ist bereits auf ihren Effekt des elektrischen Feldes hin untersucht worden. Evans und Croxson[3]) haben mangels ausreichender Hilfsmittel hierbei keinen Erfolg erzielt. Dagegen ist es H. Nyquist[4]) gelungen, ein positives Resultat zu erhalten. Nach ihm ist die elektrische Zerlegung von λ 4686 sehr ähnlich derjenigen der Wasserstofflinie H_α. Es erscheinen nämlich wie bei dieser in der Grobzerlegung eine senkrecht zum Feld schwingende Komponente am Orte der unzerlegten Linie und symmetrisch zur unzerlegten Linie zwei parallel zum Feld schwingende Komponenten je im Abstand von 3,2 A von der unzerlegten Linie für ein Feld von 100000 Volt $\times$ cm^{-1}.

2. *Methoden.* — Für die Untersuchung des Effektes des elektrischen Feldes auf die Fowlersche Serie kam die Kanalstrahlenmethode nicht in Betracht. Bei dieser Methode wird

1) J. Stark, a. a. O.
2) P. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 489. 1916.
3) E. J. Evans u. C. Croxson, Phil. Mag. 32. p. 327. 1916.
4) H. Nyquist, Phys. Rev. 10. p. 226. 1917.

ja die Lichtemission in dem elektrischen Hilfsfeld hinter einer Glimmstromkathode durch Kanalstrahlen angeregt. Diese liefern indes im Helium nicht die Fowlersche Serie, wie der eine von uns bereits früher feststellte und in seinen Untersuchungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf He^+-Linien bestätigen konnte. Dagegen führt in diesem Falle die zuerst von dem einen[1]) von uns angegebene, von Lo Surdo[2]) ausgeführte Methode der ersten Kathodenschicht zum Ziele. Bei dieser erfolgt in dem elektrischen Feld vor der Kathode des Glimmstromes die Anregung zum Teil durch die Kanalstrahlen, welche auf die Kathode zulaufen, zum Teil durch die Kathodenstrahlen, welche von der Kathode fortlaufen. In der Tat haben zuerst Evans und Croxson die He-Linie λ 4686 in der ersten Kathodenschicht beobachtet.

Die Methode der ersten Kathodenschicht ist gegenüber Lo Surdo von H. Nyquist wesentlich verbessert worden. Wir haben in einem kleinen Teil unserer Untersuchungen ebenfalls eine Röhre benützt, die nach den Angaben Nyquists gebaut war, und sie brauchbar gefunden. Noch brauchbarer fanden wir indes Röhren, die nach folgenden Gesichtspunkten gebaut waren.

Die Hauptschwierigkeit in der Anwendung der Methode der ersten Kathodenschicht ist in dem schnellen Zerstäuben der Kathode begründet. Infolge derselben gräbt sich die Grundfläche des Glimmstromes unter den im Interesse der Feld- und Lichtstärke zu wählenden Bedingungen (Stromstärke, Gasdruck) schon nach wenigen Stunden in störender Weise einige Zehntelmillimeter tief in die Kathode ein, außerdem beschlagen sich die Wände, welche die Kathode umgeben, schon nach einigen Minuten so stark mit zerstäubtem Metall, daß sie vor allem für ultraviolettes Licht undurchsichtig werden. Es ist darum notwendig, seitlich unmittelbar vor der Kathode eine kleine Öffnung in der Umwallung um die Kathode anzubringen, durch welche das Licht der ersten Kathodenschicht austreten kann. Um zu verhindern, daß die Strömung von der Kathode her

1) J. Stark, Ber. Berl. Akad. d. Wiss. 47. p. 932. 1913; Ann. d. Phys. 43. p. 965. 1914.

2) A. Lo Surdo, Rend. d. Linc. 22. p. 665. 1913.

durch diese Öffnung austritt und zur Anode läuft, muß der Weg von der Öffnung nach der Anode zu wieder so abgeschlossen werden, daß dies nicht möglich ist.

In Fig. 1 ist ein Längsschnitt durch die von uns verwandte Röhre in ihrem kathodischen Teil dargestellt. Die Kathode ist ein 4 mm dicker Kupferstift, auf ihn ist als kathodische Strombasis eine oben abgeflachte (2,5 mm Durchmesser) Kappe aus Alumnium, das noch am wenigsten zerstäubt wird, aufgesetzt. Dieser Kupferstift ist in ein eng anliegendes Rohr aus Quarzglas bis 15 mm vor seiner Öffnung geschoben. In der Wand dieses Rohres befindet sich gerade auf der Höhe der kathodischen Stammbasis 0,5 mm unter dieser beginnend ein 2,5 mm hohes, 2 mm weites Loch. Über das obere Ende des Quarzglasrohres ist ein 30 mm hoher Messingzylinder geschoben, seine Wandstärke (2,5 mm) ist so bemessen, daß er an der ihn umgebenden Wand der Stromröhre aus gewöhnlichem Glas gut anliegt. In diesen Messingzylinder ist auf der einen Seite eine 2,5 mm hohe, 2 mm weite Öffnung so geschnitten, daß sie gerade die Öffuung in der Quarzglasröhre fortsetzt; sie mündet in ein mit einer Flußspat- oder Quarzglasplatte verschlossenes 3—4 cm langes Seitenrohr, durch welches das von der ersten Kathodenschicht kommende Licht zum Spektrographen austreten kann. Auf der Gegenseite zu dieser Öffnung befindet sich im Messingzylinder eine weitere Öffnung, 1 cm hoch und 180° weit; sie gestattet, beim Einstellen der Röhre, Licht durch sie hindurch über der Kathode weg zu senden, ferner läßt sie zu Beginn des Betriebes der Röhre die Länge des Kathodendunkelraumes beobachten und richtig wählen. Nach Eintritt der Zerstäubung wird durch Festhalten des Wertes der Stromstärke und der Elektrodenspannung der zu ihnen gehörige Wert der Länge des Kathodendunkelraumes festgehalten.

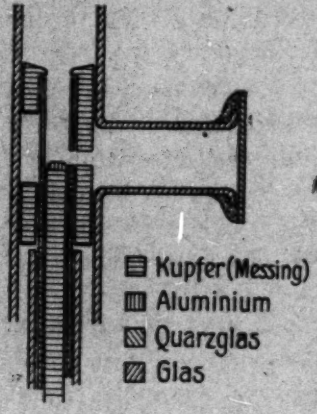


Fig. 1.

In 10—12 cm Abstand von der Kathodenstirnfläche ist

der Kathodenstift in das Quarzglasrohr, dieses in ein weiteres gewöhnliches Glasrohr, dieses in die Stromröhre eingekittet. Die Kittstellen und der über ihnen liegende Teil der Stromröhre bis zu dem Seitenrohr tauchen zum Zweck der Kühlung in tropfweise fließendes Wasser; das zufließende Wasser kann man zur Kühlhaltung des Seitenrohres auf dieses in der Nähe der Kittung des Fensters tropfen lassen.

Die besten Aufnahmen erhielten wir für eine Länge des Kathodendunkelraumes von 3—5 mm bei einer Stromstärke von 1—4 Milliampere auf einer kathodischen Strombasis von 2 mm Durchmesser bei einer Elektrodenspannung von 4500 Volt. Als Stromquelle diente eine Dynamo (3500 Volt) und eine Akkumulatorenbatterie (1000 Volt). Bei 3 Milliamp. betrug die Belichtungsdauer für unsere Zwecke 2 Stunden, bei 1 Milliamp. 6 Stunden.

Gegenüber der Kanalstrahlenmethode bietet die Kathodenschichtmethode den Vorteil, gleichzeitig Kanal- und Kathodenstrahlspektren zu liefern, ferner den Vorteil viel größerer Lichtstärke, den Nachteil einer viel kürzeren Lebensdauer der Stromröhre. Hinsichtlich der Abhängigkeit des elektrischen Effektes von der Feldstärke läßt nur die Kanalstrahlenmethode unmittelbare quantitative Angaben zu. Die Spektrogramme, die mit der Kathodenschichtmethode erhalten werden, lassen nur unter Vermittlung von Messungen nach der anderen Methode Angaben in dieser Hinsicht machen, dann nämlich, wenn sie Linien enthalten, welche bereits nach der Kanalstrahlenmethode untersucht sind. Aus dem Effekt dieser Linien kann dann für einen bestimmten Abstand von der Glimmstromkathode die elektrische Feldstärke berechnet und dem Effekt anderer neu zu untersuchender Linien in diesem Abstand zugeordnet werden. So hat Nyquist auf seinen Spektrogrammen neben den zu untersuchenden He- und Ne-Linien die H-Linien H_β und H_γ erhalten und aus ihrem Effekt die Feldstärke berechnet. Und wir benützten bei der Untersuchung der He-Linien λ 3203 und 2733 die Hauptserienlinien von He I in diesem Spektralgebiet, um aus ihrem Effekt (Verschiebung nach Rot) die Feldstärke etwa im Querschnitt größter Feldstärke zu berechnen. Für die Hauptserienlinien von He I hat nämlich der eine von uns (Liebert, vgl. seine folgende Mitteilung)

den Effekt des elektrischen Feldes nach der Kanalstrahlenmethode ermittelt.

Der hier gekennzeichnete Nachteil der Kathodenschichtmethode, für sich allein den Wert der elektrischen Feldstärke nicht zu liefern, ist mit dem Vorteil verknüpft, entlang den vor der Kathode liegenden Querschnitten, also entlang den Spektrallinien den Effekt des elektrischen Feldes gleichzeitig für eine stetige Wertereihe seiner Stärke zu geben; an der Neigung oder Krümmung von verschobenen Linien oder von elektrischen Komponenten einer Linie ist darum mit einem Blick der Effekt des elektrischen Feldes an einer Linie zu erkennen oder zu übersehen, wie dies bereits von Nyquist eingehend dargelegt worden ist.

Wie im Vorstehenden bereits stillschweigend vorausgesetzt ist, wurde wie üblich das leuchtende elektrische Feld scharf auf den Spektrographenspalt abgebildet und zwar mittels eines Quarz-Flußspatachromats durch ein Kalkspatrhomboeder hindurch, so daß in der üblichen Weise im Spektrogramm übereinander die parallel und senkrecht zum Feld schwingenden Linienbilder erhalten wurden. Als Spektrograph diente ein von Steinheil (München) gebauter Quarzspektrograph mit zwei Prismen von 60° und Objektiven von 80 und 100 cm Brennweite für gelbes Licht. Seine Dispersion beträgt bei λ 3200 A 8,5 A $\times$ mm^{-1}, bei λ 2733 A 5,3 A $\times$ mm^{-1}.

3. *Ergebnis.* — Wir haben nur wenige Spektrogramme erhalten, welche den Effekt des elektrischen Feldes auf die He-Linien λ 3203 und 2733 gut erkennen lassen. Es erscheinen nämlich diese Linien viel schwächer als die benachbarten bekannten He I-Hauptserienlinien. Da eine lange Reinigung der Röhre durch Strombetrieb der kathodischen Zerstäubung wegen nicht möglich ist, so treten in der ersten Kathodenschicht neben He- auch H-Kanalstrahlen auf und liefern ihr ultraviolettes kontinuierliches Spektrum.[1]) Dieses erscheint auf unseren Spektrogrammen in der Gegend von λ 2733 nicht viel schwächer als die zwei untersuchten He-Linien. Wir konnten darum diese Linie durch Verlängerung der Belichtung nicht

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. p. 255. 1917; J. Stark, M. Göreke u. M. Arndt, Ann. d. Phys. 54. p. 81. 1917.

deutlicher aus dem kontinuierlichen Grund herausholen. In Tabelle I teilen wir die Messungen an unserem besten Spektrogramm mit. Es sind in sie des Vergleiches halber die Angaben Nyquists für λ 4686 aufgenommen. Die hinter den Komponentenabständen stehenden eingeklammerten Zahlen geben die geschätzten relativen Intensitäten. Die Genauigkeit unserer Messungen ist infolge der quantitativen Schwächen der Kathodenschichtmethode nicht groß. Es ist möglich, daß die Fehler bis zu 25% betragen, wenn sie auch wahrscheinlich zumeist kleiner sind. In der Tabelle sind mit p die parallel, mit s die senkrecht zum Feld elektrisch schwingenden Komponenten bezeichnet.

Tabelle I

Wellenlänge	Beobachtete Kompon. für 26600 Volt × cm^{-1}		Extrapol.[1]) Kompon. für 100000 Volt × cm^{-1}	
	p	s	p	s
4686			+ 3,2 (3) − 3,2 (3)	0 (6)
3203	+ 1,02 − 1,02	+ 0,51 − 0,51	+ 3,8 (5) − 3,8 (5)	+ 1,9 (5) − 1,9 (5)
2733	+ 1,35 (?) + 0,3 (?) − 0,3 − 1,35	+ 0,98 0 − 0,98	+ 5,1 (6) (?) + 1,2 (1) (?) − 1,2 (1) − 5,1 (6)	+ 3,7 (4) 0 (7) − 3,7 (4)

Die Angaben für die inneren p-Komponenten von λ 2733 sind fraglich. Wir konnten lediglich eine sehr schwache verbreiterte Linie am Orte der unzerlegten Linie bemerken und aus ihr auf das Vorhandensein zweier schwacher dicht bei einander liegender Komponenten schließen. Dieser Schluß, ja selbst die Beobachtung mag irrtümlich sein.

1) Proportionalität zwischen Komponentenabstand und Feldstärke vorausgesetzt.

In Fig. 2 sind des Vergleiches halber die Effekte des elektrischen Feldes auf die drei ersten Glieder der Balmerschen Wasserstoff- und der Fowlerschen Heliumserie dargestellt. Wie man mit einem Blick erkennt, sind die Zerlegungen der Serien der zwei Elemente (H^+ und He^{++}) auffallend ähnlich. Im Unterschied von den Zerlegungen der He^+-Serien werden die He^{++}-Linien[1]) hinsichtlich des Ab-

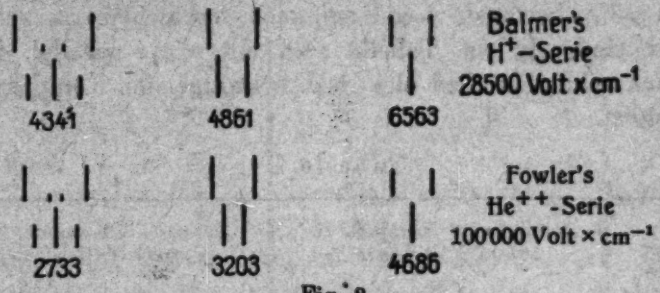


Fig. 2.

standes und der Intensität der Komponenten ebenso symmetrisch zerlegt wie die (ruhenden) H^+-Linien; die Zahl der Komponenten ist zudem in der Grobzerlegung für entsprechende Glieder in den zwei Serien dieselbe. Dagegen sind die Komponentenabstände in entsprechenden Gliedern, auch wenn sie statt in Wellenlänge in Wellenzahl angegeben werden, beträchtlich von einander verschieden.

Der Vergleich des Effektes des elektrischen Feldes auf die Fowlersche He^{++}-Serie einerseits mit dem Effekt auf die Balmersche H^+-Serie, andererseits mit dem Effekt auf die He^+-Serien (vgl. folgende Mitteilung) mag für die Theorie der Atomstruktur von Bedeutung werden.

Greifswald, Physik. Institut d. Univ., 1. August 1918.

---

1) Die Träger der He^{++}-Linien können als ruhend betrachtet werden.

(Eingegangen 18. August 1918.)

2. *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien.*
VIII. Neue im elektrischen Feld erscheinende Hauptserien des Heliums;
von J. Stark.

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Diffuse He I-Hauptserie. — 3. Die diffuse He I-Hauptserie im elektrischen Feld. — 4. Scharfe He I-Hauptserie. — 5. Das System der He-Serien. — 6. Gesetz der übereinstimmenden Effekte des elektrischen Feldes.

1. *Einleitung.* — In dem System der Serien des Heliums, welche ich als He I-Serien bezeichne, ist bis jetzt nur eine Hauptserie bekannt. Es ist die im Utraviolett auslaufende Serie, deren erste Glieder λ 10830—3889—3189—2945—2829—2763—2723 A sind. Wie ich nun gelegentlich der vorhergehenden Untersuchung an der Fowlerschen He-Serie gefunden habe, erscheinen im elektrischen Felde zwei neue Hauptserien des Heliums, welche in das System der He I-Serien gehören.

Wie zuerst J. R. Rydberg[1]) erkannt hat und wie dann W. Ritz[2]) und besonders F. Paschen[3]) überzeugend nachgewiesen haben, ist es eine wesentliche Eigenschaft einer Serienformel, daß sie die Wellenzahl ν einer Linie als die Differenz zweier Zahlen darstellt. Die erste dieser zwei Zahlen ist innerhalb einer Serie konstant und stellt das Ende der Serie dar. Ich nannte[4]) diese Zahl darum Endzahl; sie sei hier mit $Ez(h)$ bezeichnet, worin h andeuten soll, daß eine Hauptserie ins Auge gefaßt ist. Die andere Zahl nannte ich Lauf-

1) J. R. Rydberg, Rapp. prés. au congrès int. Paris 1900. II. 200.
2) W. Ritz, Physik. Zeitschr. 9. p. 521. 1908.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 27. p. 537. 1908; 29. p. 625. 1909; 30. p. 746. 1909; 33. p. 717. 1910; 35. p. 860. 1911; Jahrb. d. Rad. u. El. 8. p. 174. 1911.
4) J. Stark, Die elementare Strahlung p. 50. S. Hirzel, Leipzig 1911.

zahl, weil sie beim Durchlaufen der Serie von Glied zu Glied als Funktion der Gliednummer m sich ändert: sie sei hier mit $Lz\,(m, d)$ bezeichnet, worin die Konstante d die Art der Serie (d diffus, s scharf, f fastscharf) andeuten soll. Die Formel für die Wellenzahl der Glieder einer Serie, insonderheit der oben angegebenen fastscharfen He I-Hauptserie lautet demnach:

$$\nu = Ez\,(k) - Lz\,(m, f).$$

Die Endzahl und Laufzahlen dieser Serie und der übrigen He-Serien hat B. Dunz[1]) berechnet; er bezeichnet $Lz\,(m, f)$ mit mp.

2. *Diffuse He I-Hauptserie.* — Auf meinen Spektrogrammen, welche ich in der oben (vorhergehende Abhandlung) mitgeteilten Weise gewonnen habe, erscheinen neue Linien, welche bis jetzt noch nicht im Spektrum des Heliums beobachtet worden sind. Und zwar erscheinen sie nur in dem erheblich starken Feld unmittelbar vor der Kathodenfläche, sie setzen sich also nicht, wie die bereits bekannten He-Linien, insbesondere wie diejenigen der fastscharfen He I-Hauptserie in die negative Glimmschicht fort. Das Verhältnis ihrer Intensität zu derjenigen von Linien anderer Serien ist somit abhängig von der Stärke des elektrischen Feldes, in dem sich ihre Träger befinden.

Zudem erscheinen diese neuen Linien in Gruppen von zwei, drei, vier und fünf dicht beieinander liegenden Linien angeordnet. Aus der Krümmung der Linien einer jeden Gruppe ist zu folgern, daß sie die elektrischen Komponenten einer Linie darstellen, welche im Felde Null ungefähr in ihrer Mitte erscheinen würde, wenn sie eine merkliche Intensität besäße.

Jede dieser neuen Linien liegt nun auf der kurzwelligen Seite der aufeinander folgenden Glieder der eingangs gekennzeichneten fastscharfen He I-Hauptserie und zwar rücken die neuen Linien um so näher an diese Hauptserienlinien heran, je höher deren Gliednummer wird. Dieses Verhältnis legt die Vermutung nahe, daß *die neuen Linien eine Hauptserie darstellen, welche dieselbe Endzahl $Ez\,(k)$ besitzt wie die fastscharfe He I-Hauptserie.*

---

1) B. Dunz, Unsere Kenntnisse von den Seriengesetzen der Linienspektra. Diss. Tübingen 1911. S. Hirzel, Leipzig 1911.

Beim Vergleich der Zerlegungen der neuen Linien fiel mir auf, daß sie den Zerlegungen der Linien der diffusen He I-Nebenserie ähnlich sind. Es zeigen nämlich die Linien der beiden Serien ebensoviel *p*- wie *s*-Komponenten, und zwar die neue Linie λ 3166 zwei Komponenten wie die Nebenserienlinie λ 4472, die Linie λ 2936 drei Komponenten wie die Nebenserienlinie λ 4026, die Linie λ 2824 vier wie die Nebenserienlinie λ 3820 usw. Diese Beobachtung legte mir die Vermutung nahe, daß *die neue Hauptserie Glied für Glied dieselben Laufzahlen* $Lz\,(m, d)$ *habe wie die diffuse* He I-*Nebenserie.*

Gemäß den zwei vorstehenden Vermutungen war also als *Formel für die Wellenzahl der neuen Serie* zu erwarten:

$$\nu = Ez\,(h) - Lz\,(m, d).$$

Gemäß dieser Formel lassen sich die Wellenlängen der neuen Serie berechnen; die Laufzahlen $Lz\,(m, d)$ hat Dunz (a. a. O.) bereits berechnet. In der Tab. I sind die so berechneten Wellenlängen der neuen Hauptserie mit den beobachteten Wellenlängen zusammengestellt. Das erste Glied λ 3810 konnte ich nicht mit Sicherheit beobachten, da es in das Gebiet der vier Komponenten der Linie λ 3820 der diffusen Nebenserie fällt.

Tabelle I.

Gliednummer	Wellenlänge berechnet	Wellenlänge beobachtet
1	3810,3	—
2	3165,8	3166
3	2936,0	2936
4	2824,5	2824
5	2761,4	2761
6	2722,0	2722

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten der Wellenlängen der neuen Serie ist eine so gute, daß an der Richtigkeit der Vermutung über die Art der neuen Serie kein Zweifel bestehen kann.

3. *Die diffuse He I-Hauptserie im elektrischen Feld.* — In Tab. II ist die Zerlegung der Linien der neuen Hauptserie dargestellt (*p* parallel, *s* senkrecht zum Feld elektrisch

schwingende Komponenten), und zwar für eine Feldstärke von 26600 Volt × cm^{-1}. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten relative Intensitäten innerhalb eines Gliedes.

Tabelle II.

Gliednummer	Wellenlänge	p-Komponenten	s-Komponenten
1	3810	nicht untersucht	nicht untersucht
2	3165	+ 0,7 (5) − 1,4 (3)	+ 0,7 (5) − 1,4 (3)
3	2936	+ 1,8 (5) − 0,2 (4) − 2,2 (3)	+ 1,8 (5) − 0,2 (4) − 2,2 (3)
4	2824	+ 2,6 (5) + ,07 (4) − 1,4 (3) − 3,6 (1)	+ 2,6 (5) + 0,7 (4) − 1,4 (3) − 3,6 (1)
5	2761	+ 3,6 (5) + 1,5 (5) − 0,7 (4) − 3,0 (2) − 5,2 (1)	+ 3,6 (5) + 1,5 (5) − 0,7 (4) − 3,0 (2) − 5,2 (1)
6	2722	+ 4,9 (6) + 2,9 (5) + 0,8 (4) − 1,5 (4) − 3,8 (2) − 6,3 (1)	+ 4,9 (6) + 2,9 (5) + 0,8 (4) − 1,5 (4) − 3,8 (2) − 6,3 (1)

Gemäß der vorstehenden Tabelle *weisen also die diffusen Hauptserienlinien in der Grobzerlegung soviele unpolarisierte Komponenten auf, als ihre Gliednummer Einheiten enthält. Die Komponenten sind angenähert gleich entfernt, sie ordnen sich nicht symmetrisch um die Lage der unzerlegten Linie, sondern es ist die Symmetrieachse einer jeden Komponentengruppe ungefähr um 1 A. gegen diese Lage nach kürzeren Wellen verschoben.*

Diese Art der Zerlegung erinnert, wie bereits bemerkt wurde, lebhaft an die Zerlegung der Linien der diffusen Nebenserie. In Fig. 1 sind die Grobzerlegungen des 2. bis 6. Gliedes der diffusen Hauptserie (26600 Volt × cm^{-1}) und der diffusen Nebenserie (28500 Volt × cm^{-1}, nach früheren Beobachtungen[1])

1) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse, p. 70.

von mir, 5. und 6. Glied nach Beobachtungen von Liebert[1]) in Wellenlängen dargestellt; die Länge der Komponenten ist proportional ihrer Intensität gesetzt. Wie man rasch überüberblickt, stimmen die Zerlegungen der zwei Serien in allen Einzelheiten überein: Abstands- und Intensitätsverhältnis der Komponenten, dissymmetrische Lage zur unzerlegten Linie. Nur der absolute Wert des Abstandes der Komponenten gemessen in Wellenlängen ist für die Nebenserie größer als für die Hauptserie.

Mißt man indes den Abstand statt in Wellenlänge in Wellenzahl $\left(\Delta\nu = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right)$, so stimmen auch die absoluten Werte der Abstände entsprechender Komponenten in entsprechenden Gliedern der diffusen Haupt- und Nebenserie

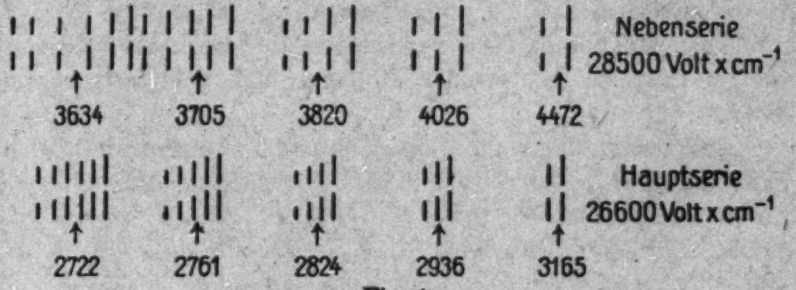


Fig. 1.

überein. Dies ist in Tab. III für den Abstand der äußersten Komponenten gezeigt.

Tabelle III.

Gliednummer	Diffuse Nebenserie (28500 Volt × cm^{-1}) Abstand d. äuß. Komponenten			Diffuse Hauptserie (26600 Volt × cm^{-1}) Abstand d. äuß. Komponenten		
	λ	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$	λ	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$
2	4572 A	4,1 A	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$	3166 A	2,1 A	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$
3	4026	7,6	4,7	2936	4,0	4,6
4	3820	11,3	7,7	2824	6,2	7,8
5	3705	15,1	11,0	2761	8,8	11,5
6	3634	20,4	15,4	2722	11,2	15,1

1) G. Liebert, vgl. folgende Mitteilung.

Die diffuse He I-Hauptserie

$$\nu = Ez(h) - Lz(m, d)$$

und die diffuse Nebenserie

$$\nu = Ez(n) - Lz(m, d)$$

zeigen also für gleiche Gliednummern qualitativ und quantitativ denselben Effekt des elektrischen Feldes, wenn dieser in Wellenzahl gemessen wird.

4. *Scharfe He I-Hauptserie.* — Meine Spektrogramme zeigen außer den Linien der neuen diffusen Hauptserie noch weitere neue He-Linien. Diese besitzen ebenfalls nur innerhalb eines starken elektrischen Feldes (stärker als 10000 Volt $\times$ cm^{-1}) eine merkliche Intensität. Sie sind wenigstens für ein Feld von 26000 Volt $\times$ cm^{-1} erheblich weniger intensiv als die Linien der neuen diffusen Hauptserie. An ihrer geringen Krümmung ist zu erkennen, daß sie ohne Zerlegung nach längeren Wellen durch das elektrische Feld verschoben werden, indes sehr viel weniger als die Linien der diffusen und der fastscharfen Hauptserie.

Auf Grund ähnlicher Vergleiche und Vermutungen wie im Falle der diffusen Hauptserie habe ich gefunden, daß *die neuen Linien eine Serie bilden, welche dieselbe Endzahl $Ez(h)$ wie die diffuse und die fastscharfe Hauptserie und dieselben Laufzahlen $Lz(m, s)$ wie die scharfe Nebenserie besitzt.* Dieses Zusammenhanges wegen möchte ich die neue Serie als scharfe Hauptserie bezeichnen; die Formel für ihre Wellenzahlen lautet:

$$\nu = Ez(h) - Lz(m, s).$$

In der nachstehenden Tab. IV sind die nach dieser Formel berechneten und die beobachteten Wellenlängen der sechs ersten Glieder der neuen Hauptserie zusammengestellt.

Tabelle IV.

Gliednummer	Wellenlänge berechnet	Wellenlänge beobachtet
1	4277,1	nicht untersucht
2	3285,0	" "
3	2985,9	2986
4	2850,7	2851
5	2776,9	2777
6	2731,9	2732

Die Übereinstimmung zwischen den zwei Wertereihen ist so gut, daß an der Richtigkeit der vorstehenden Auffassung von der neuen Serie kein Zweifel bestehen kann.

Die Linien der neuen Hauptserien werden durch das elektrische Feld ohne Zerlegung in mehrere Komponenten nach längeren Wellen verschoben. In Tab. V (Feld 26600 Volt $\times$ cm^{-1}) habe ich Angaben hierüber mitgeteilt, sie sind indes ziemlich ungenau und zum Teil nur durch Schätzung gewonnen.

Tabelle V.

Wellenlänge	Verschiebung: $\Delta\lambda$ nach Rot
2986	0,2
2851	0,5
2777	0,9
2732	1,5

Über den Effekt des elektrischen Feldes auf die Linien der scharfen He I-Nebenserie liegen bis jetzt erst sehr wenige Messungen vor. Nach Beobachtungen von mir und Kirschbaum war es wahrscheinlich, daß sie nach längeren Wellen durch das elektrische Feld verschoben werden. Diese Angabe wurde von Nyquist[1]) und Liebert (vergl. folgende Mitteilung) bestätigt. Jener gibt für λ 4121 (3. Glied) eine Verschiebung um 0,09 A durch ein Feld von 26200 Volt $\times$ cm^{-1}; diese Zahl dürfte erheblich ungenau sein. Liebert hat für λ 3733 (6. Glied) eine Verschiebung um 2,57 A durch ein Feld von 27500 Volt $\times$ cm^{-1} gefunden. Für das entsprechende Hauptserienglied λ 2732 beträgt die Verschiebung 1,5 A. Hieraus berechnet sich die Verschiebung $\Delta\nu$ in Wellenzahl für λ 3733 zu $1{,}9 \cdot 10^{-7}$, für λ 2732 zu $2{,}0 \cdot 10^{-7}$. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung miteinander überein. *Die Effekte des elektrischen Feldes auf entsprechende Glieder der scharfen Hauptserie*

$$\nu = Ez(h) - Lz(m, s)$$

1) H. Nyquist, Phys. Rev. 10. p. 226. 1917.

und der scharfen Nebenserie

$$\nu = Ez(n) - Lz(m, s)$$

sind also qualitativ und im Maß der Wellenzahl auch quantitativ gleich.

5. *Das System der He-Serien.* — Durch die Auffindung der neuen He I-Hauptserien und die Aufdeckung ihres Zusammenhanges mit den bereits bekannten Nebenserien ist es möglich geworden, folgendes *Systsm der He I-Serien* aufzustellen.

Diffuse Hauptserie:	$\nu = Ez(h)_1 - Lz(m, d)_1$,
Diffuse Nebenserie:	$\nu = Ez(n)_1 - Lz(m, d)_1$.
Scharfe Hauptserie:	$\nu = Ez(h)_1 - Lz(m, s)_1$,
Scharfe Nebenserie:	$\nu = Ez(n)_1 - Lz(m, s)_1$.
Fastscharfe Hauptserie:	$\nu = Ez(h)_1 - Lz(m, f)_1$,
Fastscharfe Nebenserie:	$\nu = Ez(n)_1 - Lz(m, f)_1$.

Die hier fastscharfe Hauptserie genannte Serie ist die bis jetzt schlechtweg Hauptserie genannte He I-Serie, welche auch außerhalb des elektrischen Feldes erscheint. Die hier fastscharfe Nebenserie genannte ist die von J. Koch[1]) entdeckte, bis jetzt dritte Nebenserie genannte Serie, welche wie die neue Hauptserie nur im elektrischen Feld eine merkliche Intensität annimmt.

Weil die Linien der fastscharfen Hauptserie und die ihr zugeordnete Nebenserie durch das elektrische Feld nur wenig, aber doch mehr als die scharfen Serien verschoben werden und darum auch nur eine geringe, aber doch eine größere molelektrische Verbreiterung[2]) als diese Serie zeigen dürften, habe ich sie zum Unterschied von den scharfen Serien „fastscharf" genannt. So beträgt z. B. die Rotverschiebung für das 6. Glied der fastscharfen Hauptserie (λ 2764) durch 27 500 Volt $\times$ cm^{-1} 3,25 A, für das 6. Glied der scharfen Hauptserie (λ 2732) durch 26 600 Volt $\times$ cm^{-1} 1,5 A.

---

1) J. Koch, Ann. d. Phys. 48. p. 98. 1915.

2) J. Stark, Bericht über Verbreiterung von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. 12. p. 349. 1915.

Entsprechend dem obigen System von 6 He I-Serien gibt es nun auch ein System von 6 He II-Serien. Von diesen waren bereits bekannt die fastscharfe Hauptserie, die diffuse Nebenserie und die scharfe Nebenserie. Auf meine Hinweise hin hat G. Liebert (vgl. folgende Abhandlungen) neu gefunden die diffuse und die scharfe He II-Hauptserie und die fastscharfe He II-Nebenserie.

Wir stehen somit vor der *Tatsache, daß das positiv einwertige He^+-Ion*[1]) *zwölf Serien besitzt, die sich in zwei Systeme von je sechs Serien ordnen lassen. Innerhalb jedes Systems kommen drei Hauptserien mit derselben Endzahl und drei Nebenserien mit derselben Endzahl vor. Einer jeden Hauptserie ist je eine Nebenserie mit denselben Laufzahlen beigeordnet.*

6. *Gesetz der übereinstimmenden Effekte des elektrischen Feldes. — Die Tatsache, daß das Intensitätsverhältnis der Serie eines Systems von der Stärke des elektrischen Feldes, in welchem sich die Serienträger befinden, abhängt,* scheint mir eine grundsätzliche Bedeutung zu besitzen. Im Falle[2]) der fastscharfen (dritten) Nebenserie des Lithiums verstärkt ein starkes elektrisches Feld lediglich eine auch im Lichtbogen sichtbare Serie. Im Falle des Heliums ist diese Wirkung des elektrischen Feldes so groß, daß die intensitätsempfindlichen Serien erst durch ein starkes Feld sichtbar gemacht werden.

Ein Zug, den ich bereits bei der fastscharfen Li-Nebenserie als wahrscheinlich vermutet habe, konnte bei den neuen He-Serien als tatsächlich vorhanden nachgewiesen werden. Wie sich an den Linien der diffusen und der scharfen He I-

---

1) Es soll damit nicht gesagt sein, daß die zwei Seriensysteme gleichzeitig an demselben Träger vorkommen. Es ist vielmehr mit folgenden zwei Möglichkeiten zu rechnen. Erstens mag es zwei chemisch isomere Arten von He-Atomen geben, die bei der Ionisierung zwei verschiedene, etwa stereoisomere He^+-Ionen liefern. Zweitens, was wahrscheinlicher ist, mag es zwar nur eine Art eines He-Atoms geben; indes mögen dessen zwei abtrennbare Elektronen hinsichtlich ihrer Lage oder Bewegung in Bezug auf den Atomrest sich voneinander unterscheiden. Dann können durch Abtrennung des einen (I) oder des anderen (II) Elektrons zwei verschiedene einwertige Ionen (He^+ I und He^+ II) und somit zwei verschiedene Träger von Serien entstehen.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 48. p. 210. 1915.

Hauptserien an der Hand meiner Spektrogramme, an den Linien der fastscharfen He I-Nebenserie und der diffusen He II-Hauptserie an der Hand der Spektrogramme Lieberts feststellen läßt, nimmt innerhalb dieser vom elektrischen Feld verstärkten Serien die Intensität der aufeinander folgenden Serienglieder nicht wie in den auch ohne Feld erscheinenden Serien mit steigender Gliednummer ab, sondern es haben bei mäßiger Feldstärke (10000 Volt $\times$ cm^{-1}) die 5. und 6. Glieder eine größere Intensität als die vorhergehenden Glieder; *das Intensitätsverhältnis der aufeinander folgenden Glieder ändert sich zudem mit der Feldstärke in der Weise, daß die Intensität der ersten Glieder mit wachsender Feldstärke rascher anwächst als diejenige der späteren Glieder.* Bei sehr großer Feldstärke mag darum auch in den feldverstärkten Serien wie in den feldfreien Serien die Intensität mit wachsender Gliednummer abnehmen.

Ob das Auftreten von merklicher Emission in den feldverstärkten Serien unter der Wirkung des elektrischen Feldes mit einer Abnahme der Emission in den feldfreien Serien verknüpft ist, ist zurzeit noch eine offene Frage, deren experimentelle Beantwortung sehr schwierig ist.

In theoretischer Hinsicht ist es ja wohl wahrscheinlich, daß die Emissionszentren der Serienlinien, die Serienelektronen, zu den Schwingungen in den Frequenzen der feldverstärkten Serien auch ohne äußeres elektrisches Feld ebenso wie zu den Schwingungen in den Frequenzen der feldfreien Serien befähigt sind. Wird nun durch das äußere elektrische Feld etwa infolge der Änderung einer Koppelung die Amplitude der Schwingung in einer feldverstärkten Serie vergrößert oder bei gleicher Amplitude durch Änderung einer Interferenz die Intensität der Emission verstärkt oder wird durch das Feld die Häufigkeit des Vorkommens gewisser periodischer Bewegungen der Serienelektronen vermehrt?

Wie oben im Falle der diffusen He I-Haupt- und He I-Nebenserie gezeigt wurde, *wird der Effekt des elektrischen Feldes auf ein Glied einer Serie nicht durch die Endzahl der Serie, sondern durch die Laufzahl des Gliedes bestimmt; zwei Glieder zweier zugeordneten Serien von derselben Laufzahl zeigen im Maße der Wellenzahl denselben Effekt des elektrischen Feldes.*

Dieses Gesetz der übereinstimmenden Effekte des elektrischen Feldes gilt nicht nur für die diffusen He I-Serien, sondern allgemein für die 12 Serien des He^+-Ions. Daß es auch für die scharfen He I-Serien innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungen beim 6. Glied zutrifft, wurde bereits oben erwähnt. Es erweist sich ebenfalls als gültig für die fastscharfen He I-Serien. Die Linien dieser Serie werden ja übereinstimmend vom elektrischen Feld ohne Zerlegung nach Rot verschoben. Für ihr 6. Glied liegen einigermaßen genaue Messungen vor. Die Rotverschiebung in Wellenlänge beträgt für das 6. Glied der fastscharfen Hauptserie λ 2764 nach Lieberts Messungen 3,25 A bei 27500 Volt $\times$ cm^{-1}, für das 6. Glied der zugeordneten Nebenserie λ 3637 ebenfalls nach Lieberts Messungen 6,2 A; umgerechnet in Wellenzahl beträgt die Rotverschiebung für das Hauptserienglied $4{,}3 \cdot 10^{-7}$, für das Nebenserienglied $4{,}7 \cdot 10^{-7}$, Werte, welche innerhalb der Fehlergrenze der Messungen gleich gesetzt werden dürfen.[1])

Daß das oben aufgestellte Gesetz auch im System der He II-Serien gilt, wird in der folgenden Mitteilung von Liebert an weiteren lehrreichen Beispielen gezeigt werden.

Die Aufdeckung neuer Tatsachen durch die Untersuchung des elektrischen Effektes auf Serienlinien: das Erscheinen neuer Serien, die dadurch ermöglichte Systematisierung feldfreier und feldverstärkter Haupt- und Nebenserien, die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses innerhalb einer feldverstärkten Serie von der Feldstärke und vor allem die merkwürdige Überein-

---

1) Ein Unterschied zwischen den beiden Serien scheint hinsichtlich der Abhängigkeit ihrer Rotverschiebung von der Feldstärke zu bestehen. Nach dem Befunde Lieberts ist die Verschiebung der Hauptserienlinien eine quadratische Funktion der Feldstärke, und diesen Befund halte ich für gesichert. Dagegen soll nach ihm und J. Koch die Verschiebung der Nebenserienlinien der Feldstärke proportional sein. Indes halte ich diese Angabe, wenigstens soweit ich Lieberts Messungen kenne, nicht für gesichert. Für die entsprechende fastscharfe Nebenseris des Lithiums habe ich ebenfalls sicherstellen können (Ann. d. Phys. 48. p. 216. 1915), daß die Rotverschiebung ihrer Linien eine quadratische Funktion der Feldstärke ist.

stimmung der Effekte des elektrischen Feldes für Glieder von derselben Laufzahl innerhalb einer Haupt- und einer Nebenserie, diese neuen Erfahrungen erleichtern vielleicht der Theorie die Aufklärung des Schwingungs- und Emissionsvorganges in dem Serienträger.

Greifswald, Physik. Institut d. Univ., 4. August 1918.

(Eingegangen 13. August 1918.)

3. *Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums; von G. Liebert.*

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Methoden. — § 3. Hauptserie von He I. — § 4. Scharfe (II.) Nebenserie von He I. — § 5. Diffuse (I.) Nebenserie von He I. — § 6. Hauptserie von He II. — § 7. Nebenserie von He I. — § 8. Übersicht über den Effekt des elektrischen Feldes auf die He I-Serien. — Nachtrag: § 9. System der He II-Serien. — § 10. Gesetz der übereinstimmenden Effekte des elektrischen Feldes im System der He II-Serien.

§ 1. Einleitung.

Über den Effekt des elektrischen Feldes auf Serienlinien des Heliums liegt bereits eine Arbeit von J. Stark und H. Kirschbaum[1]) vor. Insbesondere bildeten den Gegenstand ihrer Untersuchung die diffusen Nebenserien von He I und He II (Parhelium). Sie haben auch Messungen über den Effekt des Feldes auf Hauptserienlinien angestellt. Ihre Angaben hierüber hat jedoch Stark später als zweifelhaft bezeichnet. Ferner hat Stark in seiner „Elektrischen Spektralanalyse chemischer Atome" (S. Hirzel, Leipzig 1914) eine vorläufige Mitteilung gemacht über Feinzerlegung von Heliumlinien nach den Ergebnissen einer Untersuchung, die J. Koch unternahm. Letzterer hat außerdem eine Abhandlung veröffentlicht: „Über eine neue Linienserie des einwertigen Heliums."[2]) Schließlich liegen noch die Arbeiten vor von E. J. Evans und C. Croxson[3]) und R. Brunetti.[4]) Die Ergebnisse der ersteren kenne ich nur aus den Beiblättern zu den Annalen der Physik, und letztere ist mir auch nur dem Titel nach bekannt geworden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit sind zunächst die Messungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf die Haupt-

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**. p. 983. 1914.
2) J. Koch, Ann. d. Phys. **48**. p. 98. 1915.
3) E. J. Evans u. C. Croxson, Phil. Mag. (6) **32**. p. 327—329. 1916.
4) R. Brunetti, Lincei Rend. **24**. p. 719—723. 1915.

serienlinien. Ferner ist die Arbeit als Fortführung der Untersuchungen von Stark und Kirschbaum zu betrachten, insofern die höheren Gliednummern der von ihnen untersuchten Nebenserien einer Beobachtung hinsichtlich ihres elektrischen Effektes unterzogen wurden.

§ 2. Methoden.

Zur vorliegenden Untersuchung wurde das von Stark angegebene Verfahren zur Herstellung des elektrischen Feldes angewendet. Es wurden die von Stark in seiner Abhandlung über Feinzerlegung von Wasserstofflinien[1]) angegebenen Kanalstrahlröhren benutzt. Die Röhren sind folgendermaßen konstruiert: An der Rückseite der Kanalstrahlenkathode ist parallel dieser eine Hilfselektrode angebracht, die von der Kathode durch dazwischen gestellte Quarzstifte isoliert ist. Die Entfernung zwischen Kathode und Hilfselektrode betrug in der einen Röhre 2,5 mm, in der anderen 1,5 mm.

Mit Hilfe eines Quarz-Flußspatachromats wurde das leuchtende Spannungsfeld durch ein Kalkspatrhomboeder hindurch in der bekannten Weise auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.

Der Spektrograph, mit dem gearbeitet wurde, entstammt der Firma Steinheil. Kamera- und Kollimatorobjektiv haben dieselbe Brennweite, die für gelbes Licht 872 mm beträgt. Die Dispersion wird erzeugt durch zwei getrennte 30°-Prismen und ein Cornusches 60°-Prisma.

Die Aufnahmen erfolgten in zwei Einstellungen, von denen die eine das Gebiet von 4100—3000 Å, die andere von 3000 bis 2700 Å scharf lieferte. Die Spektrogramme wurden auf Hauff-Extrarapid-Platten aufgenommen, die sich im Ultraviolett empfindlicher erwiesen als die Ultrarapid-Platten der gleichen Firma. Die Belichtungszeit betrug 22—24 Stunden.

Das zu den Versuchen nötige Helium wurde nach der Methode von Stark in folgender Weise hergestellt: In einem mit pulverisiertem Bröggerit gefüllten Hartglasrohre wurde durch starkes Anheizen mit der Gebläseflamme Rohgas entwickelt und dieses über Phosphorpentoxyd hinweg in ein Gefäß mit karbonisierter Kokosfaser geleitet, das mit flüssiger

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 43. p. 967. 1914.

Luft umgeben war. Auf diese Weise wurde die Kondensation der im Rohgas vorhandenen Verunreinigungen erreicht. Die spektrale Untersuchung ergab, daß das so erhaltene Helium nur ein geringes Quantum Wasserstoff und eine Spur Stickstoff enthielt, sonst aber von anderen Beimengungen vollkommen frei war. Nach Verlauf von mehreren Stunden wurde das so gereinigte Helium in ein Vorratsgefäß übergeführt, das nach dem Kondensationsgefäße zu abgesperrt wurde. Eine durch zwei Hähne abgeschlossene Kapillare, welcher aus dem Vorratsgefäße Helium zugeführt werden konnte, gestattete das dosenweise Nachlassen des Gases, um das bei der Entladung verschwindende Helium zu ersetzen und so den Druck in der Röhre annähernd konstant zu halten.

Zum Betriebe der Kanalstrahlenröhre diente ein Induktorium mit Wechselstrom. Das Feld zwischen Kathode und Hilfselektrode wurde mit Hilfe einer Hochspannungsdynamo von 3500 Volt und einer Hochspannungsbatterie von 1200 Volt hergestellt. Ferner ist noch zu bemerken, daß die sogenannte Gegenschaltung Anwendung fand, d. h. die Kanalstrahlen verliefen hinter der Kathode entgegen dem Felde, so daß sie also, soweit sie positiv geladen waren, eine Verzögerung durch das Feld erfuhren.

Um den Einfluß des Feldes auf die Serienlinien festzustellen, wurde folgendes Verfahren angewendet: es wurden einerseits Aufnahmen der Heliumlinien unter Anwendung verschieden starker Felder gemacht, andererseits dieselben Linien ohne das elektrische Feld aufgenommen, was durch Kurzschließen der beiden Elektroden des Spannungsfeldes, also der Kathode und Hilfselektrode erreicht wurde. Auf allen Spektrogrammen wurde nach Aufnahme der Heliumlinien mit einer Quarzlampe ein Quecksilberspektrum als Vergleichsspektrum entworfen. Um die Gewähr dafür zu haben, daß das Objektiv stets in derselben Weise mit Licht gefüllt war, wurde die Beleuchtung des Spaltes mit der Bogenlampe unter Zuhilfenahme eines im Winkel von 45° gegen die Spaltebene geneigten weißen Kartons vorgenommen. Unter diesen Umständen war es möglich, den Abstand der parallel und senkrecht zum Felde schwingenden Komponenten (*p*-Komponenten und *s*-Komponenten) der Heliumlinien von den benachbarten Quecksilberlinien unter stets gleichen Bedingungen (Füllung

des Objektivs in derselben Weise) zu messen. Die Differenz des Abstandes einer vom Felde beeinflußten Linie und derselben vom Felde nicht beeinflußten Linienkomponente ergab dann die Verschiebung durch das Feld.

§ 3. Hauptserie von He I.

Tab. I stellt die Linien der Hauptserie von He I zusammen, an welchen Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes angestellt wurden. Wie man aus Tab. I

Tabelle I.

Wellenlänge	Gliednummer	Verschiebung in Å		Dispersion Å/mm
		17900 Volt × cm^{-1}	27500 Volt × cm^{-1}	
3888,79	2	unmerklich gering		16,3
3187,83	3			7,5
2945,22	4	+ 0,20	+ 0,47	6,7
2829,17	5	+ 0,57	+ 1,25	6,0
2763,90	6	+ 1,27	+ 3,25	5,2
2723,18[1])	7	+ 1,89	+ 3,88	5,1

entnimmt, werden *die Linien der Hauptserie*, wie bereits Stark und Kirschbaum angedeutet gefunden haben und nunmehr einwandfrei festgestellt ist, *durch das elektrische Feld nach längeren Wellenlängen verschoben, und zwar zeigen die p-Komponenten dieselbe Verschiebung wie die s-Komponenten.* Daher war diese Unterscheidung in Tab. I nicht nötig. Fig. 1 gibt die Abhängigkeit der Verschiebung von den Hauptserienlinien (ausgezogene Kurven) der Feldstärke wieder. Wie hiernach außer Zweifel steht, *ist die Verschiebung der beobachteten Linien der Hauptserie der Feldstärke nicht proportional, sondern nimmt mit wachsender Feldstärke rascher zu als diese.* Ferner sei bemerkt, daß die Linien der Hauptserie dem allgemeinen Seriengesetze des elektrischen Effektes folgen, wie ebenfalls aus Fig. 1 ersichtlich ist. *Es nimmt nämlich mit steigender Gliednummer die Größe der durch das Feld bewirkten Frequenzänderung sehr schnell zu.*

1) Diese Linie wurde nach der Kathodenschichtmethode in Feldern von 19000 und 26600 Volt × cm^{-1} beobachtet (vgl. Nachtrag).

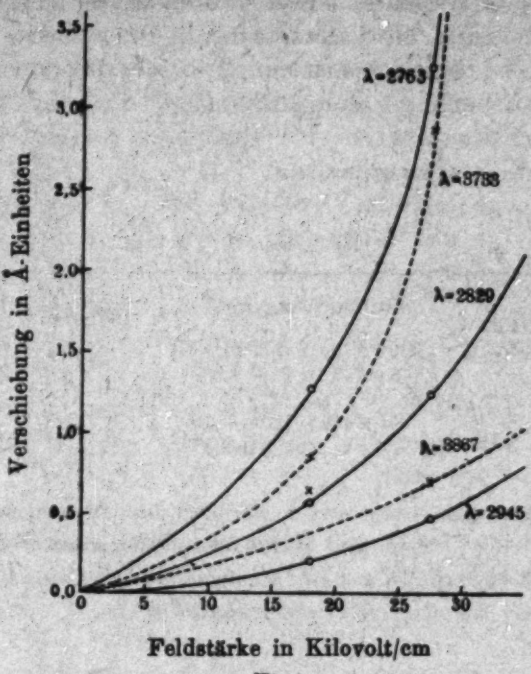


Fig. 1.

Vorliegende Arbeit bringt zum erstenmal eine Untersuchung über den Effekt des elektrischen Feldes auf Linien einer Hauptserie mit positivem Erfolge. Die Serien des Lithiums zeigen mit den Serien des Heliums Serie für Serie und Glied für Glied eine weitgehende Übereinstimmung des elektrischen Effektes. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß auch die Hauptserienlinien des Lithiums hinsichtlich ihres elektrischen Effektes eine nur in der Größenordnung abweichende Übereinstimmung mit den He-Lfnien zeigen werden, daß also auch sie eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen durch das elektrische Feld erfahren.

§ 4. Scharfe (II.) Nebenserie von He I.

Auch über den Effekt des elektrischen Feldes auf diese Serie liegen noch keine genauen Messungen vor. Lediglich Stark und Kirschbaum haben darauf hingewiesen, daß die Verschiebung der Linien dieser Serie nach Rot wahrscheinlich sei. Die Beobachtung einiger Glieder der Serie

brachte ein positives Ergebnis und bestätigte die von Stark und Kirschbaum als wahrscheinlich bezeichnete Angabe. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. II zusammengestellt. In Fig. 1 sind auch die Verschiebungen der Linien 3867 und 3733 (gestrichelte Kurven) in Abhängigkeit von der Feldstärke graphisch veranschaulicht.

Tabelle II.

Wellenlänge	Gliednummer	Verschiebung in Å		Dispersion Å/mm	Intensität
		17900 Volt × cm^{-1}	27500 Volt × cm^{-1}		
3867,61	5	+ 0,64[1])	+ 0,70	16,3	2
3733,14	6	+ 0,84	+ 2,57	14,3	1

Es werden also die Linien der zweiten Nebenserie ebenso wie diejenigen der Hauptserie durch ein elektrisches Feld rascher als proportional nach Rot ohne Zerlegung mit steigender Gliednummer in wachsendem Maße verschoben.

§ 5. Diffuse (I.) Nebenserie von He I.

Die Grobzerlegung der Linien der ersten Nebenserie ist bereits von Stark und Kirschbaum für die ersten 5 Glieder der Serie durchgeführt worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Komponenten der Linien mit steigender Gliednummer um je eine *p*- und *s*-Komponente zunehmen. Das fünfte Glied der Serie λ 3705 besitzt nach ihnen je fünf *p*- und *s*-Komponenten. Allerdings haben sie die äußerste nach Rot zu gelegene *p*-Komponente und die entsprechende *s*-Komponente als zweifelhaft angegeben. Auch haben sie bei den angewendeten Mitteln die übrigen Komponenten nur in geringer Intensität erhalten können. Meine Beobachtungen ergaben, daß die erwähnten Komponenten in der Tat vorhanden sind. Sie zeigten sich auch auf meinen Spektrogrammen im Vergleich zu den übrigen wenig intensiv, doch waren sie noch gut meßbar, und ein Zweifel an ihrem Vorhandensein ist nunmehr ausgeschlossen.

Unter diesen Umständen war es von Interesse zu untersuchen, ob in der Tat die erwähnte Gesetzmäßigkeit, also

1) Anscheinend zu groß.

Zunahme der Komponentenzahl um Eins, für die folgenden Glieder zutrifft. Es sei von vornherein bemerkt, daß es sich bei den von Stark und Kirschbaum angestellten Versuchen nur um eine Grobzerlegung handelt. Ebenso ist bei der von mir angewendeten geringen Dispersion und mäßigen Feldstärke ebenfalls nur eine Grobzerlegung möglich. Denn nach den Resultaten von Koch über die *Feinzerlegung* von Heliumlinien ist auch für die hier beobachteten Linien bei Anwendung größerer Dispersion und erheblicher Feldstärke eine erheblich weitgehendere Zerlegung mit Sicherheit zu erwarten. So konnte ich für die Linien λ 3634 auf dem Spektrogramm aus dem Felde 17900 Volt/cm zunächst nur je sechs Komponenten für parallele und senkrechte Schwingung konstatieren. Ebenfalls besitzt die folgende Gliednummer λ 3587 mindestens je sieben parallel und senkrecht schwingende Komponenten auf dieser Platte. Doch sind sie wegen ihrer geringen Intensität nicht zu messen. Im Felde von 27500 Volt/cm dagegen wird λ 3634 schon in zehn Komponenten jeder Art zerlegt, wie aus Tab. V ersichtlich ist. Außerdem erscheinen einige Komponenten zum Teil sehr stark verbreitert, so daß zu erwarten steht, daß sie sich in stärkerem Felde in mehrere Komponenten aufspalten werden. Das eben Gesagte erläutert, daß hier bei dieser Feldstärke die Feinzerlegung dieser Linie gerade in Erscheinung tritt.

In den Tabb. III—V sind die an der ersten Nebenserie ausgeführten Messungen enthalten. In dem schwachen Felde von 7125 Volt/cm war es nicht mehr möglich, die einzelnen

Tabelle III (Feld 7125 Volt/cm).

Wellenlänge	Gliednummer	Komponentenabstand für parallele Schwingung in Å	Komponentenabstand für senkrechte Schwingung in Å
3819,75	4	3,11	2,28
3705,15	5	3,52	3,22
3634,52	6	3,60	3,54

Komponenten zu bestimmen, doch konnten wenigstens die Abstände der äußeren Komponenten bei einigen Linien mit ziemlicher Genauigkeit gemessen werden. Diese Angaben ent-

hält Tab. III. Tabb. IV und V stellen die Messungen auf den aus den beiden anderen Feldern erhaltenen Aufnahmen zusammen.

Tabelle IV (Feld 17900 Volt/cm).

Wellenlänge	Gliednummer	Abstand der Komponenten von der unserlegten Linie für parallele Schwingung in Å	Intensität, Bemerkungen	Abstand der Komponenten von der unserlegten Linie für senkrechte Schwingung in Å	Intensität, Bemerkungen	Dispersion
4026,34	3	− 2,98	6	− 2,73	6	17,5
		− 0,21	6	− 0,35	6	
		+ 1,93	6	+ 1,98	6	
3819,75	4	− 3.93	4	− 3,93	4	16,3
		− 1,32	4	− 1,35	4	
		+ 1,29	4	+ 1,23	4	
		+ 3,85	3	+ 3,63	3	
3705,15	5	− 6,60	3	− 5,69	3	14,0
		− 3,51	3	− 3,19	3	
		− 0,68	3	− 0,76	3	
		+ 1,18	2	+ 1,75	2	
		+ 3,63	1	+ 3,95	1, verbreitert	
3634,52	6	− 7,61	1	− 7,48	1, stark verbreit.	
		− 4,96	1	− 4,44	1	
		− 2,02	1	− 1,38	1	
		+ 1,31	1, verbreitert	+ 1,31	1	
		+ 4,43	schwach, verbreit.	+ 4,43	1, stark verbreit.	
		+ 6,03	„ stark verbreit.	+ 6,03	1, verbreitert	
3587,57	7	—	mindestens 7 Komponent.	—	mindestens 7 Komponent.	

In Figg. 2 und 3 ist die Abhängigkeit der Abstände der äußeren Komponenten von der Feldstärke graphisch dargestellt. Für λ 4026 wurde die Proportionalität zwischen Komponentenabstand und Feldstärke schon von Stark festgestellt.[1]) Eine ebenfalls lineare Abhängigkeit der Komponentenabstände ergibt sich bei λ 3819. Für λ 3705 und λ 3634 gilt dies anscheinend nicht. Hier wächst der Komponentenabstand rascher als die Feldstärke. Für die Linie λ 4472 derselben Serie fanden Stark und Kirschbaum, daß der Komponentenabstand weniger rasch wächst als die Feldstärke. Es ist also, falls

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43. p. 1017. 1914.

die Abweichungen nicht durch das Ineinanderspielen von Grob- und Feinzerlegung vorgetäuscht werden, die Abhängig-

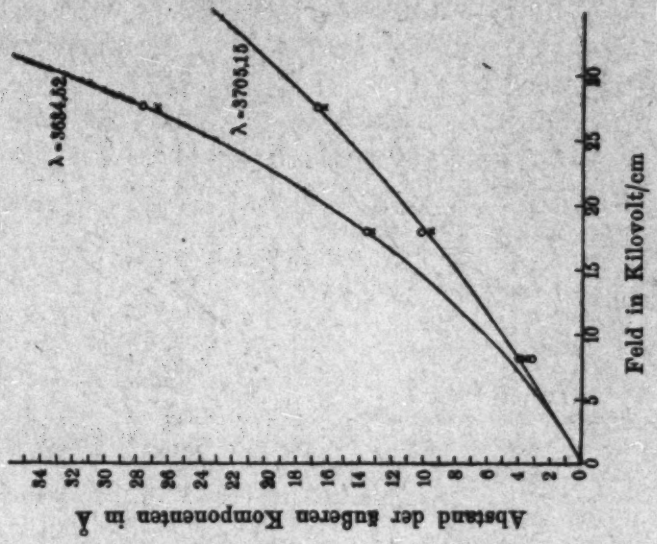


Fig. 3.

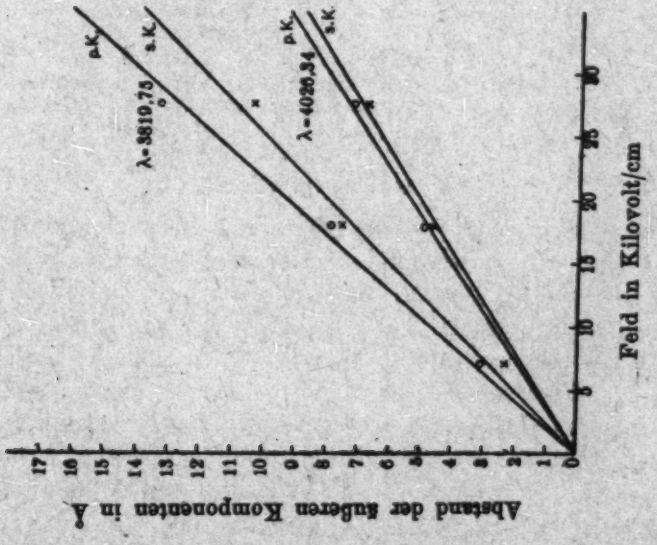


Fig. 2.

keit dieses Abstandes von der Feldstärke innerhalb der Serie nicht einheitlich.

Tabelle V (Feld 27500 Volt/cm).

Wellenlänge	Gliednummer	Abstand der Komponenten von der unverschobenen Linie für parallele Schwingung in Å	Intensität, Bemerkungen	Abstand der Komponenten von der unverschobenen Linie für senkrechte Schwingung in Å	Intensität, Bemerkungen	Dispersion
4026,34	3	− 4,34	6	− 4,24	6	17,5
		− 0,86	6	− 0,70	6	
		+ 2,91	6	+ 2,61	6	
3819,75	4	− 8,23	3	− 5,07	3	16,3
		− 3,08	4	− 1,52	4	
		+ 0,99	4	+ 1,53	4	
		+ 5,77	3	+ 5,28	3	
3705,15	5	− 9,14	3	− 8,09	schwach, verbreit.	14,0
		− 5,40	3	− 4,42	3	
		− 1,09	3	− 0,01	3	
		+ 3,35	1	+ 3,60	3	
		+ 7,66	schwach, verbreit.	+ 8,19	1, verbreitert	
3634,52	6	− 18,25	1, starkverbreit.	− 18,25	1	13,4
		− 14,39	1, verbreitert	− 14,57	1, verbreitert	
		− 11,85	1, „	− 11,92	1, „	
		− 7,66	1, „	− 7,78	1, „	
		− 5,47	1	− 5,47	1	
		− 2,28	schwach	− 2.28	1	
		+ 0,18	1	+ 0,18	1	
		+ 2,13	schwach	+ 2,13	1	
		+ 5,58	1, verbreitert	+ 5,58	1, verbreitert	
		+ 9,58	1, „	+ 8,72	1, „	

§ 6. Hauptserie von He II.

Von den Linien dieser Serie sind die Gliednummern 3 und 4 bereits von Stark und Kirschbaum im elektrischen Felde untersucht worden. Auf meinen Spektrogrammen habe ich die Gliednummern 5 bis 6 erhalten. Beim dritten Gliede λ 3964 war es wegen der Nähe einer starken Al-Linie nicht möglich, Messungen anzustellen. Bei λ 3355 konnte ich wegen der geringen Intensität eine Verschiebung lediglich wahrnehmen, mußte aber auf ihre Messung verzichten. Der Vollständigkeit halber sei hier auch der Effekt auf λ 3964 nach den Messungen von Stark und Kirschbaum[1]) für ein Feld von 28500 Volt $\times$ cm^{-1} angegeben: Er besteht in einer Verschie-

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43. p. 991. 1914.

bung der Linie in der Richtung nach kürzeren Wellenlängen um 0,36 Å. Für λ 3614 erhielten Stark und Kirschbaum eine Verschiebung um 2,1 Å.

Tabelle VI (Feld 28300 Volt $\times$ cm^{-1}).

Wellenlänge λ	Gliednummer n	Komp.-Abstand parallele Schwingung in Å	Intensität	Komp.-Abstand senkrechte Schwingung in Å	Intensität	Dispersion
3614,78	4	− 3,5	3	− 3,5	3	13,3
3447,73	5	− 4,01	1	− 4,01	1	10,7
3354,66	6	nicht genau meßbar				

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zeigt auch die He II-Hauptserie als elektrischen Effekt eine Verschiebung ihrer Linien, jedoch im Gegensatz zur He I-Hauptserie nicht nach längeren, sondern nach kürzeren Wellenlängen mit wachsender Gliednummer, analog den übrigen Serien, in steigendem Maße.

§ 7. III. Nebenserie von He I.

Der Tatsache, daß, wie Koch entdeckt hat, eine bisher unbekannte Serie des Heliums unter Einwirkung des elektrischen Feldes beträchtlich an Intensität gewinnt, darf große Wichtigkeit beigemessen werden. Ihr entspricht die von Stark näher untersuchte Erscheinung, daß die dritte Nebenserie des Lithiums durch das elektrische Feld eine beträchtliche Verstärkung ihrer Intensität erfährt.[1]) Wie bereits Koch erkannte, ist diese Serie als dritte Nebenserie des Heliums anzusprechen. Koch fand, daß diese Serie eine Kombinationsserie, und zwar eine Differenzserie ist. Die Wellenzahlen der einzelnen Glieder ergeben sich, wenn man die Wellenzahlen der Hauptserienglieder von der Grundschwingung subtrahiert.

Bei dieser Sachlage war es angezeigt, nach weiteren Gliedern dieser Serie zu forschen, zumal sich die Beobachtungen von Koch nicht mehr auf die von mir untersuchten Wellengebiete ausdehnten. Es lieferten nun gleich die ersten Aufnahmen weitere Glieder der Serie. In Tab. VII sind alle

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 48. p. 210. 1915.

bisherigen Beobachtungen über die Serie, einschließlich der Beobachtungen von Koch, dargestellt.

Tabelle VII.

Berechnete Wellenlänge	Gliednummer	Beobachtete Wellenlänge				Verschiebung für 27500 Volt $\times cm^{-1}$	Dispersion
		extrapoliert auf das Feld 0	7125 Volt $\times cm^{-1}$	17900 Volt $\times cm^{-1}$	27500 Volt $\times cm^{-1}$		
6067,026	1	6060,0	—	—	—	—	—
4517,407	2	4518,77	—	—	—	—	—
4045,224	3	4046,02	—	—	—	—	—
3829,475	4	3830,0	3830,0	3830,0	3830,0	0	16,4
3709,602	5	3711,3	3712,0	3713,0	3714,0	2,7	14,1
3636,757	6	3636,9	3638,5	3641,0	3643,0	6,1	13,5
3589,394	7	3586,7	3592,0	3600,0	3608,0	21,3	12,5

In der ersten Spalte sind die in oben angegebener Weise berechneten und auf Luft reduzierten Wellenlängen angegeben. Die zweite Spalte enthält die durch Extrapolation für das

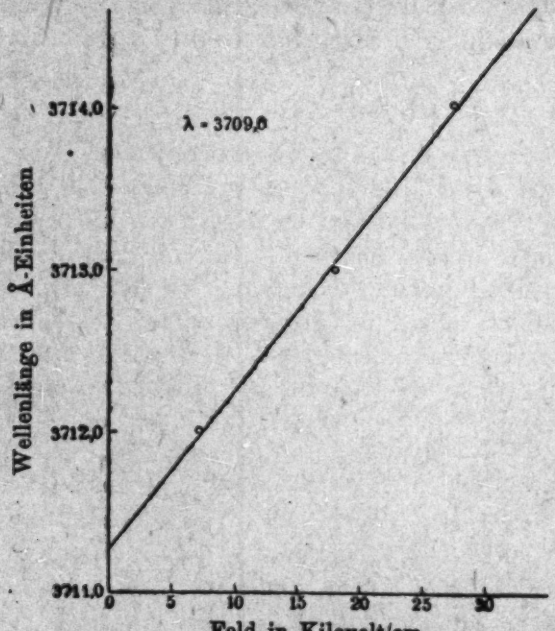


Fig. 4.

Feld 0 gewonnenen Werte, während in den übrigen Spalten die Wellenlängen folgen, die in den einzelnen angewendeten Feldern beobachtet wurden.

In Figg. 4—6 ist die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Feldstärke graphisch dargestellt.

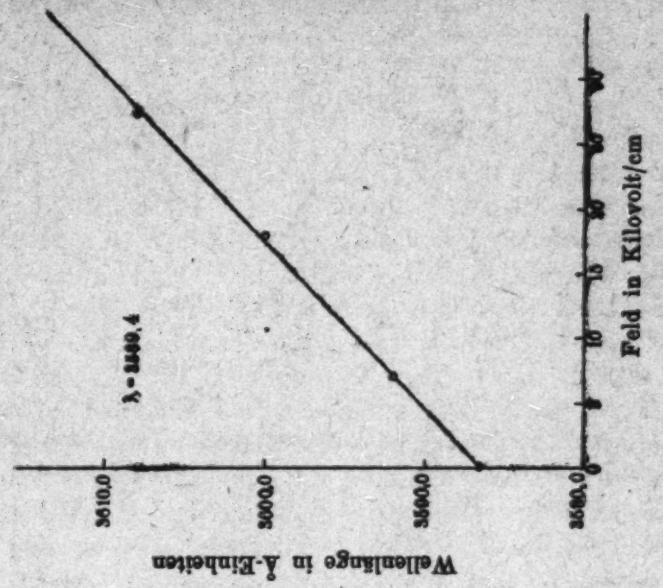


Fig. 6.

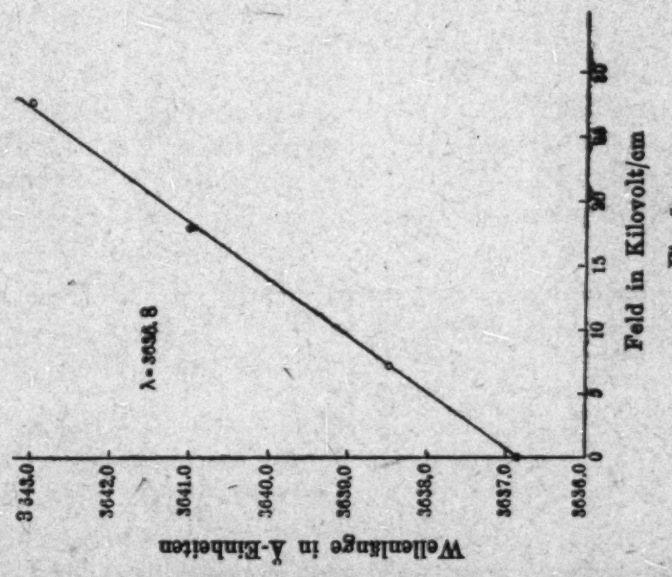


Fig. 5.

Es findet mit zunehmender Feldstärke in proportionalem Verhältnis eine Verschiebung der Linien nach längeren Wellenlängen statt. Auch Koch fand für die von ihm beobachteten

Linien Proportionalität zwischen Verschiebung und Feldstärke. Hiermit steht die dritte Heliumserie zur entsprechenden Lithiumserie[1]) im Gegensatze. Bei letzterer wächst nämlich die Verschiebung schneller als die Feldstärke an. Wie bei den übrigen Serien, *so bestätigt sich auch hier wieder das allgemeine Seriengesetz des elektrischen Effektes von seiner Zunahme mit steigender Gliednummer.*

Gelegentlich einer Untersuchung über die dritte Lithiumserie hat Stark die Frage aufgeworfen, ob das Intensitätsverhältnis zweier aufeinanderfolgenden Gliednummern mit wachsender Feldstärke dasselbe bleibt, ob also dieses Intensitätsverhältnis eine Funktion der Feldstärke oder eine Konstante ist. Bei den angewendeten Mitteln konnte er die Frage nicht mit Gewißheit beantworten. Doch gab er als wahrscheinlich an, *daß die Intensität des Gliedes niedriger Nummer im Verhältnis zur Intensität des benachbarten Gliedes höherer Nummer mit steigender Feldstärke rascher wächst als diese* oder umgekehrt die Intensität der Linien höherer Nummer im Verhältnis zur Intensität der benachbarten Linie niedriger Nummer mit abnehmender Feldstärke wächst. Was Stark für die dritte Lithiumserie wahrscheinlich gemacht hat, tritt bei der dritten Heliumserie klar zutage und bestätigt somit die Richtigkeit der Beobachtungen von Stark an der Lithiumserie, wie man aus der sonstigen weitgehenden Übereinstimmung der an beiden Elementen beobachteten Gesetzmäßigkeiten ohne weiteres folgern kann.

In Tab. VIII sind die Schwärzungen der *p*-Komponenten und *s*-Komponenten mitgeteilt.

Tabelle VIII.

Wellenlänge	Gliednummer	*p*-Komponenten			*s*-Komponenten		
		7125 Volt × cm^{-1}	17900 Volt × cm^{-1}	27500 Volt × cm^{-1}	7125 Volt × cm^{-1}	17900 Volt × cm^{-1}	27500 Volt × cm^{-1}
3829,42	4	0	0,94	1,18	0	0,86	0,78
3709,60	5	0,08	0,73	0,91	0,05	0,25	0,50
3636,75	6	0,43	0,60	0,23	0,08	0,22	0,04
3589,79	7	0,59	0,07	—	0,10	0,01	—

Es zeigt sich deutlich, daß die Differenz der Schwärzungen zweier aufeinanderfolgenden Glieder mit der Feld-

1) H. Lüssem, Ann. d. Phys. **49**. p. 879. 1916.

stärke sich ändert. *Es erscheinen also bei großer Feldstärke die niederen Gliednummern sehr intensiv, während die höheren Gliednummern im Vergleich zu ihnen nur geringe Intensität besitzen.* Dagegen erscheinen bei kleiner Feldstärke die niederen Gliednummern in ganz geringer Intensität oder gar nicht, während die höheren Glieder ihnen gegenüber eine beträchtlichere Intensität aufweisen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die von Koch beobachtete *starke Polarisation der Linien sich bei den von mir beobachteten Gliedern ebenfalls bestätigen läßt. Es ist ausnahmslos die p-Komponente beträchtlich intensiver als die s-Komponente.*

§ 8. Übersicht über den Effekt des elektrischen Feldes auf die He I-Serien.

In Fig. 7 sind die Beobachtungen von Stark und Kirschbaum, Koch und meine eigenen über den Effekt des elektrischen Feldes auf die He I-Serien zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen der Hauptserie und der zweiten und dritten Nebenserie einerseits, das abweichende Verhalten der ersten Nebenserie andererseits springen in die Augen.

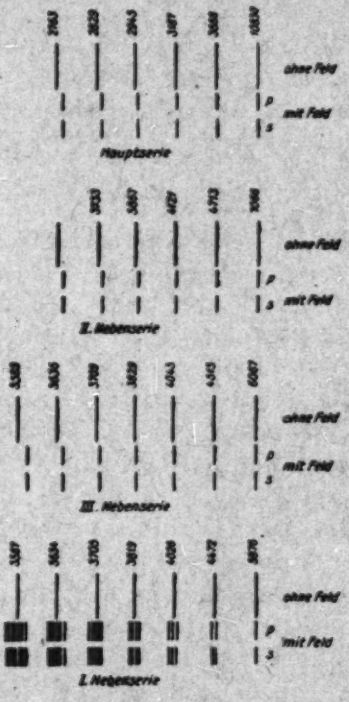


Fig. 7.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Greifswald unter Leitung von Hrn. Prof. Stark ausgeführt.

Meinem Lehrer, Hrn. Prof. Stark, sage ich für die Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle verbindlichen Dank.

Greifswald, Physik. Institut d. Univers., April 1918.

(Eingegangen 24. April 1918.)

Nachtrag bei der Korrektur am 10. August 1918.

§ 9. System der He II-Serien.

Nachdem Hr. Prof. Stark zwei neue He I-Hauptserien aufgefunden und das System der sechs He I-Serien aufgestellt hatte, lag es nahe zu vermuten, daß ein ähnliches System von sechs He II-Serien besteht, wie es im Nachstehenden unter Zugrundelegung der Bezeichnungsweise der vorhergehenden Arbeit Starks dargestellt ist.

$$\begin{aligned}
&\text{Diffuse Hauptserie } \nu = Ez(h)_{II} - Lz(m,d)_{II}\\
&\text{Diffuse Nebenserie } \nu = Ez(n)_{II} - Lz(m,d)_{II}\\
&\text{Scharfe Hauptserie } \nu = Ez(h)_{II} - L(m,s)_{II}\\
&\text{Scharfe Nebenserie } \nu = Ez(n)_{II} - Lz(m,s)_{II}\\
&\text{Fastscharfe Hauptserie } \nu = Ez(h)_{II} - Lz(m,f)_{II}\\
&\text{Fastscharfe Nebenserie } \nu = Ez(n)_{II} - Lz(m,f)_{II}.
\end{aligned}$$

Von diesen sechs Serien sind bereits bekannt die diffuse Nebenserie unter der Bezeichnung „erste He II-Nebenserie", die scharfe Nebenserie unter der Bezeichnung „zweite He II-Nebenserie", und die fastscharfe Hauptserie unter der Bezeichnung „He II-Hauptserie" und außerdem die fastscharfe Nebenserie. In meiner folgenden Arbeit ist der Nachweis für das Vorhandensein der letztgenannten Serie geführt.

Sie ist dort „dritte He II-Nebenserie" genannt. Es bleibt demnach noch übrig der Nachweis für das Vorkommen der diffusen He II-Hauptserie und der scharfen He II-Hauptserie. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Stark machte ich zwecks Aufsuchung dieser Serien nach Abschluß meiner vorstehenden Arbeit mit der von Stark benutzten Methode der ersten Kathodenschicht unter Verwendung derselben Stromröhre eine Aufnahme im Gebiete 410—320 $\mu\mu$, um ein intensiveres Spektrum als mit der vorher angewandten Kanalstrahlenmethode zu erhalten.

Der Versuch war von vollem Erfolge begleitet. Die theoretische Vorhersage wurde durch die Erfahrung durchaus bestätigt. Ich erhielt in dem untersuchten Gebiete eine Reihe neuer Linien, welche ähnlich wie die diffuse He II-Nebenserie, wie schon der erste Blick lehrte, in mehrere Komponenten zerlegt werden. In Tabb. IX und X sind zusammengestellt

die Wellenlängen der Glieder der *diffusen He II-Hauptserie*, die nach der vorstehenden Formel unter Benutzung der Zahlen von B. Dunz[1]) berechnet wurden, und daneben die beobachteten Wellenlängen. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlenreihen ist eine so gute, daß an der Richtigkeit der Auffassung von der neuen Serie kein Zweifel bestehen kann.

Tabelle IX.

Diffuse He II-Hauptserie.

Wellenlänge (berechnet)	Wellenlänge (beobachtet)
5043,6	nicht untersucht
3973,3	3974
3617,9	3618
3450,4	3450
3356,6	3356

Schwieriger liegen die Verhältnisse für die Auffindung der neuen scharfen He II-Hauptserie. Infolge der weitgehenden Übereinstimmung zwischen den He I-Serien und den He II-Serien ist zu erwarten, daß die Linien der scharfen He II-Hauptserie ähnlich wie die Linien der von Stark aufgefundenen scharfen He I-Hauptserie sehr viel weniger intensiv sind als die Linien der beiden anderen Hauptserien. Das bestätigt sich auch in der Tat. Ich habe mit Sicherheit nur eine einzige Linie der scharfen He I-Hauptserie auf meinem Spektrogramme auffinden können; indes ist die Übereinstimmung der beobachteten Wellenlänge mit der durch Rechnung gewonnenen und das Aussehen der Linie im Verhältnis zu anderen Linien des Spektrogrammes derartig, daß an der Wirklichkeit des Vorkommens der *scharfen Hauptserie* ebenfalls kein Zweifel bestehen kann. In Tab. X sind die Wellenlängen der Glieder der neuen scharfen Hauptserie zusammengestellt.

Wie es Stark für die diffuse und die scharfe He I-Hauptserie gefunden hat, *so treten auch die beiden neuen He II-Hauptserien nur im elektrischen Felde mit merklicher Intensität auf.* Es setzen sich nämlich in meinem Spektrogramme die Linien bzw. die Komponenten der Linien dieser Serien nicht mit

1) B. Dunz, Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien. Dissertation Tübingen 1911.

merklicher Intensität aus dem Gebiete starken Feldes in das Gebiet schwachen Feldes fort, wie das bei den Gliedern der fastscharfen He II-Hauptserie und der diffusen und scharfen He II-Nebenserie der Fall ist.

Tabelle X.

Scharfe He II-Hauptserie.

Wellenlänge (berechnet)	Wellenlänge (beobachtet)
5380,8 4053,4	nicht untersucht
3651,6	durch Hg-Linie 3650,3 der Beobachtung entzogen
3467,8	3468

§ 10. **Gesetz der übereinstimmenden Effekte des elektrischen Feldes im System der He II-Serien.**

Es sei zunächst der Effekt des elektrischen Feldes auf die Linien der neuen He II-Hauptserien mitgeteilt. Aus der Krümmung der *scharfen He II-Hauptserienlinie* λ 3468 ist zu folgern, daß sie durch das von mir angewandte elektrische Feld von 28300 Volt $\times$ cm^{-1} *nur um einen geringen Betrag nach längeren Wellen verschoben sein kann*, da die von mir im genannten Felde beobachtete Wellenlänge nur um weniges größer als die berechnete Wellenlänge ist.

In Tab. XI ist die Zerlegung der diffusen He II-Hauptserie durch ein elektrisches Feld von 28500 Volt $\times$ cm^{-1} dargestellt.

Tabelle XI.

Gliednummer	Wellenlänge (beobachtet)	p-Komponenten	s-Komponenten
2	3974	− 1,6 + 2,6	− 1,3 + 2,0
3	3618	− 2,1 + 0,9 + 4,2	− 2,0 + 1,0 + 4,1
4	3450	− 3,8 − 1,5 + 0,9 + 3,1	− 4,2 − 1,6 + 1,3 + 3,9
5	3356	5 Komponenten [nicht genau meßbar]	5 Komponenten [nicht genau meßbar]

Es zeigen gemäß der vorstehenden Tabelle die aufeinander folgenden Glieder der diffusen Hauptserie ebensoviel p- und s-Komponenten als die Gliednummer Einheiten enthält. Der Abstand der äußeren Komponenten nimmt wie in allen bisher bekannten Fällen mit steigender Gliednummer zu.

Wie Stark für die He I-Serien gezeigt hat, gilt für sie das Gesetz, daß Glieder gleicher Laufzahl aus einer Hauptserie und einer zugeordneten Nebenserie im Maße der Wellenzahl

$$\Delta \nu = - \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2}$$

ausgedrückt, denselben Effekt des elektrischen Feldes zeigen.

Was die scharfe He II-Haupt- und die scharfe He II-Nebenserie betrifft, so steht auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungen fest, daß die Glieder beider Serien ohne Zerlegung nach längeren Wellen verschoben werden. Die Verschiebung ist für die Glieder gleicher Laufzahl in beiden Serien sehr klein. So gibt Nyquist[1]) für das 4. Glied der scharfen Nebenserie von He II λ 4438 eine Verschiebung um 0,58 Å nach Rot durch ein elektrisches Feld von 36400 Volt $\times$ cm^{-1} an. Nach meiner Beobachtung ist die Rotverschiebung des 4. Gliedes der scharfen He II-Hauptserie für ein Feld von 28300 Volt $\times$ cm^{-1} jedenfalls nicht größer als 0,5 Å. Ein genauerer quantitativer Vergleich der Verschiebungen ist indes wegen der Ungenauigkeit dieser Messungen leider nicht möglich.

Günstiger liegen die Verhältnisse für die fastscharfen He II-Serien. *Zunächst ist außerordentlich bezeichnend, daß die Glieder der fastscharfen He II-Nebenserie* (vgl. folgende Mitteilung) *ebenso wie die Glieder der fastscharfen He II-Hauptserie durch das elektrische Feld ohne Zerlegung nach kürzeren Wellen verschoben werden,* ein Verhalten, in dem sich diese Serien von allen anderen bisher beobachteten unterscheiden. Außerdem stimmen auch, wie die Tab. XII erkennen läßt, *die Verschiebungen der Glieder gleicher Laufzahl in den beiden Serien innerhalb der Fehlergrenze quantitativ überein,* wenn sie statt in Wellenlänge in Wellenzahl gemessen werden.

---

1) H. Nyquist, a. a. O.

Tabelle XII.

Fastscharfe He II-Hauptserie			Fastscharfe He II-Nebenserie		
Wellenlänge	Verschiebung		Wellenlänge	Verschiebung	
λ	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	λ	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
3965	− 0,40	$2{,}5\cdot10^{-8}$	4912	− 0,56	$2{,}3\cdot10^{-8}$
3613	− 3,33	$2{,}6\cdot10^{-7}$	4385	− 4,54	$2{,}4\cdot10^{-7}$
3447	− 4,09	$3{,}4\cdot10^{-7}$	4143	− 5,85	$3{,}4\cdot10^{-7}$

Daß die Effekte entsprechender Glieder der diffusen Haupt- und Nebenserie übereinstimmen, wurde bereits erwähnt. In Fig. 8 sind die Zerlegungen des 2. und 3. Gliedes der beiden Serien, für die Nebenserie nach Stark und Kirschbaum[1]) und für die Hauptserie nach meinen Beobachtungen zusammengestellt.

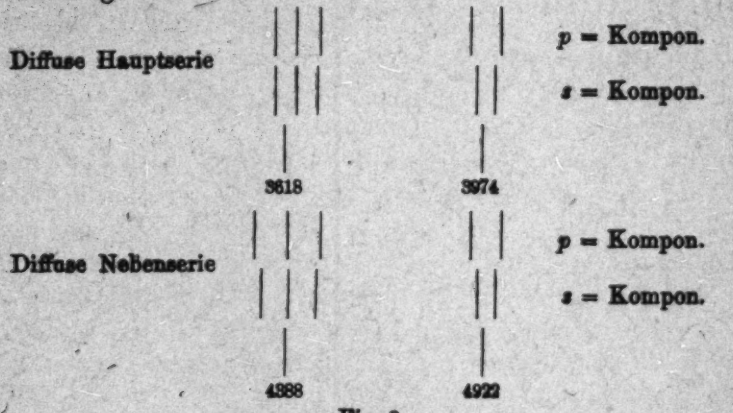


Fig. 8.

Wie man aus der Fig. 8 ersieht, *besitzen entsprechende Glieder der beiden Serien in der Grobzerlegung gleichviel Komponenten in ungefähr derselben Anordnung in bezug auf die Lage der unzerlegten Linie.* Die Übereinstimmung zwischen den Effekten des elektrischen Feldes in den beiden Serien ist auch quantitativ gleich, wenn man, wie es z. B. in Tab. XIII für die s-Komponente geschehen ist, die Wellenzahl

$$\left(\Delta\nu = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right)$$

statt der Wellenlänge zur Messung der Komponentenabstände benutzt.

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, l. c.

Tabelle XIII.

Diffuse He II-Hauptserie			Diffuse He II-Nebenserie		
Wellenlänge λ	Abstand der äußeren s-Komponenten		Wellenlänge λ	Abstand der äußeren s-Komponenten	
	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
3974	3,3	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$	4922	4,6	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
3618	5,9	$4{,}7 \cdot 10^{-7}$	4388	8,1	$5{,}3 \cdot 10^{-7}$

Gemäß vorstehenden Darlegungen *bewährt sich also das Gesetz der übereinstimmenden elektrischen Effekte auch für das System der He II-Serien, soweit es sich an den bisherigen Beobachtungen prüfen läßt.*

4. *Eine neue Heliumserie unter der Wirkung des elektrischen Feldes;* von *G. Liebert.*

I.

Einer der bemerkenswertesten Züge des Effektes des elektrischen Feldes auf die Spektren chemischer Elemente ist die Verstärkung der Intensität von Linien im Verhältnis zu derjenigen anderer Linien und unter Umständen sogar die Sichtbarmachung neuer Linien, deren Intensität in einem schwachen elektrischen Felde unmerklich ist. Das erste Beispiel für die Verstärkung von Linien eines Elementes im Verhältnis zu anderen Linien stellt die von Stark[1]) beschriebene Wirkung des elektrischen Feldes auf die Linien der 3. Lithiumnebenserie dar. Das erste Beispiel für die Sichtbarmachung neuer, bis dahin nicht bekannter Serienlinien durch das elektrische Feld, verdanken wir J. Koch[2]), der die 3. Nebenserie von He_I in einem starken elektrischen Felde entdeckt hat. In der vorhergehenden Arbeit habe ich meine Beobachtungen über vier weitere Glieder der letztgenannten Serie mitgeteilt. Erst nach Niederschrift meiner ersten Arbeit sind mir die beiden dort erwähnten Arbeiten von R. Brunetti[3]) und eine Abhandlung über den Effekt des elektrischen Feldes auf Linien des Heliums und Neons von H. Nyquist[4]) bekannt geworden.

1) J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VI. Polarisierung und Verstärkung einer Serie. Ann. d. Phys. 48. p. 210. 1915.

2) J. Koch, Über eine neue Linienserie im Spektrum des einwertigen Heliums. Ann. d. Phys. 48. p. 98. 1915.

3) R. Brunetti, Il fenomeno di Stark-Lo Surdo nell'elio. Lincei Rend. 24. p. 719. 1915. — R. Brunetti, Altre ricerche sul fenomeno di Stark-Lo Surdo nell'elio. Lincei Rend. 24. p. 55. 1915.

4) H. Nyquist, The Stark effekt in helium and neon. Phys. Rev. (II) p. 226. 1917.

Die Untersuchung von Nyquist hat mehrere wichtige Resultate gebracht. So hat Nyquist die Erscheinung der Sichtbarmachung neuer Linien durch das elektrische Feld an einer großen Anzahl (84) neuer Neonlinien beobachten können. Ferner hat Nyquist den Effekt des Feldes auf die berühmte Heliumlinie 4686 zum erstenmal beobachtet. Ihre symmetrische Zerlegung ist nach ihm der Wasserstofflinie H_α sehr ähnlich. Eine interessante Seite ihrer Beobachtungen indes haben sowohl Nyquist wie Brunetti übersehen. Beide haben nämlich gewisse Linien des Heliumspektrums als Komponenten („Satelliten") bereits bekannter Heliumlinien angesehen. Sie sind indes, worauf mich Hr. Prof. Stark beim Lesen der Arbeiten sofort aufmerksam machte, als Linien einer neuen Serie des Heliums, und zwar einer 3. Nebenserie von He_{II} (Parhelium) anzusehen. Erst bei Berücksichtigung gewisser Resultate meiner vorhergehenden Arbeit gewinnen die nicht richtig gedeuteten Beobachtungen von Brunetti und Nyquist die ihnen zukommende richtige Bedeutung. Daher sei an dieser Stelle nach den mir von Hrn. Prof. Stark gegebenen Hinweisen eine aus den Arbeiten entnommenen Charakteristik der neuen Serie zusammengestellt.

Nach Koch berechnen sich die Wellenzahlen der 3. Nebenserie von He_I aus den Wellenzahlen der zugehörigen Hauptserie als Differenzen der Wellenzahl $1/\lambda_n$ eines späteren Gliedes n gegen die Wellenzahl $1/\lambda_1$ der Grundschwingung dieser Serie. Bedeutet also λ_n' die Wellenlänge einer Linie der 3. Nebenserie, so ist demnach

$$\frac{1}{\lambda_n'} = \frac{1}{\lambda_n} - \frac{1}{\lambda_1}.$$

Auch ohne Kenntnis der Beobachtungen von Brunetti und Nyquist hätte man vermuten können, daß sich, in derselben Weise wie aus der Hauptserie von He_I, auch aus der Hauptserie von He_{II} die Wellenzahlen bzw. Wellenlängen einer neuen Serie berechnen lassen. Die Berechnung ist in der nachstehenden Tabelle durchgeführt. Nun haben Brunetti und Nyquist in der Tat unmittelbar hinter den Linien der 1. Nebenserie von He_{II} *neue* Linien beobachtet, ohne sich freilich darüber klar zu sein, daß es sich hier tatsächlich um *neue*, infolge von Intensitätsverstärkung durch das elektrische Feld sicht-

Tabelle.

Hauptserie			III. Nebenserie				Effekt des elektrischen Feldes (27500 Volt × cm^{-1})			
Gliednummer n	Wellenzahl $1/\lambda_n$	Wellenlänge λ_n	Gliednummer	Wellenzahl $\frac{1}{1} - \frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{\lambda_n'}$	Wellenlänge λ_n' (berechnet)	Wellenlänge λ_n' (beobachtet)	Komp.-Zahl der Hauptserienglieder	Komp.-Zahl der Nebenserienglieder	Verschiebung der Hauptserienglieder in Å	Verschiebung der Nebenserienglieder in Å
1	486,62	20582,0	—							
2	1993,73	5015,7	2	1507,11	6635,2	—	1	1	sehr klein	
3	2522,15	3964,9	3	2035,53	4912,2	4910,8	1	1	− 0,40	− 0,56
4	2767,18	3613,8	4	2280,56	4384,9	4384,5	1	1	− 3,33	− 4,54
5	2900,46	3447,7	5	2413,84	4142,8	4143,4	1	1	− 4,09	− 5,85

bar gemachte Linien und nicht um Komponenten des Gliedes der 1. Nebenserie handelt. Aus den nur qualitativen Angaben von Brunetti lassen sich die Wellenlängen der neuen Linien nicht ermitteln, doch sind sie aus den Angaben von Nyquist zu entnehmen. Ihre Genauigkeit freilich dürfte wohl nicht größer als 1 Å. sein. Die von Nyquist beobachteten Wellenlängen λ_n' sind in der Tabelle neben den in der angegebenen Weise berechneten Zahlen eingetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung so genau, als man es bei den Schwierigkeiten der Messungen Nyquists und der Messung der Wellenlänge des Anfangsgliedes der Hauptserie von He_{II} (20582) überhaupt erwarten kann. Diese gute Übereinstimmung für drei Glieder läßt es als ausgeschlossen erscheinen, daß sie nur eine zufällige ist, und wir dürfen somit den Nachweis des Auftretens einer neuen Serie von He_{II} als gesichert betrachten. *Übereinstimmend mit der 3. He_I-Serie tritt diese He_{II}-Serie nur in einem erheblich starken elektrischen Felde auf und besitzt in einem erheblich schwachen elektrischen Felde, so in der positiven Lichtsäule und der negativen Glimmschicht, keine merkliche Intensität.*

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der eben entwickelten Auffassung ist in dem elektrischen Effekte der Linien der neuen He_{II}-Serie im Verhältnis zum elektrischen Effekte der Hauptserienlinien von He_{II} zu erblicken. Wie ich in meiner vorhergehenden Arbeit dargelegt habe, zeigen

die Linien der 3. He_I-Nebenserie Glied für Glied denselben elektrischen Effekt wie die Glieder der He_I-Hauptserie. Es werden nämlich die Linien der einen wie die der anderen Serie durch ein elektrisches Feld nach längeren Wellen verschoben mit wachsender Gliednummer in steigendem Maße, und zwar angenähert in demselben Betrage. Außerdem erfolgt die Verschiebung ohne eine Zerlegung in einzelne Komponenten. Für das 2. Glied der He_{II}-Hauptserie war es nun schon durch die Untersuchung von Stark und Kirschbaum bekannt, daß es ohne Zerlegung nach kürzeren Wellenlängen durch das elektrische Feld verschoben wird. Durch meine eigene Untersuchung ist festgestellt, daß auch die folgenden Glieder dieser Serie durch das elektrische Feld nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden. Nach Auffindung mehrerer Linien der 3. Nebenserie von He_{II} taucht von selbst die interessante Frage auf, ob diese Linien, ebenso wie sich ihre Wellenzahlen aus den He_{II}-Hauptseriengliedern berechnen, auch in ihrem elektrischen Effekte nach Art, Vorzeichen und Größenordnung mit ihnen übereinstimmen. In der beigegebenen Tabelle ist der Effekt des elektrischen Feldes auf die Hauptserienlinien von He_{II} nach den von mir angestellten Beobachtungen angegeben. Der Effekt des elektrischen Feldes auf die Linien der 3. Nebenserie ist der Arbeit von Nyquist entnommen und auch nach dessen Angaben auf dieselbe Feldstärke umgerechnet, bei welcher ich die He_{II}-Hauptserienlinien aufnahm. Wie man sieht, *stimmen die elektrischen Effekte jedes Gliedes der Hauptserie mit denjenigen der zugehörigen Glieder der 3. Nebenserie nach Vorzeichen und Größenordnung sowie auch annähernd in der Verschiebung überein. Es werden nämlich die Glieder der 3. Nebenserie wie diejenigen der zugehörigen Hauptserie nach kürzeren Wellen durch das elektrische Feld verschoben.*

II.

Nachdem im vorhergehenden das Tatsächliche, das bisher über die neue He_{II}-Serie bekannt geworden ist, herausgehoben wurde, mögen nunmehr einige irrtümliche Auffassungen von R. Brunetti und H. Nyquist richtiggestellt werden. Beide beobachten die neuen Linien nach der Methode der ersten

Kathodenschicht, auf die zuerst Stark[1]) hingewiesen hat und die dann von Lo Surdo angewendet wurde. Sie photographieren also die Linien von der Oberfläche der Kathode weg entlang dem elektrischen Felde in der ersten Kathodenschicht bis zur negativen Glimmschicht und gewinnen so für die verschiedenen Feldstärken in den aufeinanderfolgenden Querschnitten für eine jede elektrische Komponente Punkt für Punkt in einem verschiedenen Abstande von der Lage der unbeeinflußten Linie, also im ganzen gekrümmte Linienkomponenten bzw. gekrümmte verschobene Linien. Sie beobachten, daß unmittelbar hinter einigen Linien der 1. He_{II}-Nebenserie nach kürzeren Wellen zu Linien auftreten, welche an der Grenze kleiner Feldstärke (Ende des Dunkelraumes) nicht in die unbeeinflußten Linien der ersten He_{II}-Nebenserie einmünden. Die der einen Arbeit von R. Brunetti entnommene Fig. 1 zeigt das von einer solchen Linie erhaltene Spektrogramm mit der sich an die unbeeinflußte Wellenlänge nicht anschließenden neuen Linie. Obwohl also die Wellenlängen dieser Linien extrapoliert auf das Feld Null nicht mit den Wellenlängen der benachbarten Linien der 1. Nebenserie von He_{II} zusammenfällt, wollen Brunetti und Nyquist sie gleichwohl als Komponenten oder in etwas wenig klarer Ausdrucksweise als „Satelliten" dieser Linien auffassen. Diese Auffassung ist aber offenbar irrtümlich. Denn als elektrische Komponente einer Linie kann eine Linie natürlich nur dann angesprochen werden, wenn der Abstand von dem Orte der unbeeinflußten Linie für die Feldstärke Null gleich Null wird, d. h. die Linien müssen als Komponenten sich allmählich mit schwächer werdendem Felde der unbeeinflußten Wellenlänge nähern und schließlich mit dieser zusammenfallen. Daß die in Rede stehenden Linien als selbständige Linien zu betrachten sind, folgt ja auch aus der im vorhergehenden beschriebenen Tatsache, daß sie sich als besondere Serie darstellen lassen, deren Wellenlänge sich aus den Wellenlängen der Hauptserie berechnen läßt, aber in keinerlei Zusammenhang mit den Wellenlängen der ersten Nebenserie stehen. Wenn also Nyquist die Verschiebung dieser vermeintlichen Kompo-

Fig. 1.

1) J. Stark, Ber. Berl. Akad. d. Wiss. 47. p. 932. 1913.

nenten der 1. Nebenserie (tatsächlichen Komponenten der 8. Nebenserie) mit der Feldstärke E gemäß der Gleichung

$$\delta\lambda = a + bE$$

darstellt, so hat die Konstante a lediglich die Bedeutung, den Abstand der unbeeinflußten Linie von der benachbarten Linie der 1. He_{II}-Nebenserie berechnen zu lassen. Statt die Lage der neuen Linien bzw. ihrer Komponenten im elektrischen Felde auf die benachbarten Linien der 1. He_{II}-Nebenserie zu beziehen, hätte Nyquist sie ebensogut auf unmittelbar benachbarte Linien anderer Elemente beziehen können, genau so, wie ich die Verschiebung der von mir untersuchten ultravioletten Heliumlinien in bezug auf die benachbarten Hg-Linien gemessen habe.

Die Meinung Brunettis, daß die nach Lo Surdo benannte Methode der ersten Kathodenschicht zum Unterschied von der Kanalstrahlenmethode allein imstande sei, das Auftreten dieser so eigenartigen „Komponenten" bzw. „Satelliten" feststellen zu lassen, ist selbstverständlich irrtümlich. Es ist nicht einzusehen, warum zwischen den in den beiden verschiedenen Methoden angewandten elektrischen Feldern ein prinzipieller Unterschied bestehen sollte, der eine Verschiedenheit des elektrischen Effektes je nach der angewandten Untersuchungsmethode bedingt. Zudem läßt sich tatsächlich nach der von Stark ausgearbeiteten Kanalstrahlenmethode durch Aufnahme einer Linie für zwei oder mehrere verschiedene Feldstärken und Extrapolation der Wellenlänge auf die Feldstärke Null die Lage der Linie oder ihre Wellenlänge im Felde Null ermitteln und so entscheiden, ob eine Komponente bzw. Linie für die Feldstärke Null mit einer elektrisch unbeeinflußten Linie zusammenfällt, oder eine von ihr verschiedene Linie darstellt. Dies haben bereits Koch für die 8. Nebenserie von He_I und ich selbst in meiner vorhergehenden Arbeit für weitere Glieder derselben Serie ausführlich dargelegt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß ich für die Aufstellung der obigen Tabelle nur die Angaben von Nyquist benutzt habe, da Brunetti überhaupt keine quantitativen Angaben mitteilt. Brunettis Beobachtungen über die Zerlegung der

Heliumlinien im elektrischen Felde, die mit einem Stufengitter gemacht sind, sind weniger durchsichtig als die Angaben Nyquists, dessen Beobachtungen mit einem Prismenapparate ausgeführt sind. Brunetti hat offenbar das Vorzeichen der mit dem Stufengitter beobachteten Verschiebungen durchweg falsch angegeben. Denn nur, wenn die von ihr gemachten qualitativen Angaben das entgegengesetzte Vorzeichen besäßen, stimmten sie überein mit den Angaben von Nyquist und älteren Angaben von Stark und Kirschbaum und auch mit meinen eigenen Beobachtungen an den He_{II}-Hauptserienlinien.

Greifswald, Physik. Institut d. Univers:,
Mai 1918.

(Eingegangen 21. Mai 1918.)

5. *Beiträge zur Kenntnis von Farbe und Polarisation des Himmelslichtes;* von *A. Gockel.*

1. Die Polarisation.

Bereits Rubenson bemerkt, daß zur Erkennung sowohl der Ursache der Polarisation des Himmelslichtes als auch des Zusammenhanges ihrer Änderungen mit denen der meteorologischen Faktoren es einer großen Anzahl Beobachtungen von verschiedenen Punkten der Erde bedarf, und zwar nicht nur solcher des Maximums der Polarisation, das von den meisten Beobachtern der neueren Zeit fast ausschließlich gemessen wurde. Dieselben Erwägungen und der Umstand, daß es vorteilhaft ist, diese Messungen nicht, wie es bisher fast immer geschah, auf wolkenlose Tage zu beschränken, da nur die Beobachtung der sogenannten Störungen Aufschluß über die Ursachen derselben geben kann, bestimmten mich, Messungen der Polarisation in größerem Umfange vorzunehmen, an die ich dann auch Messungen der Himmelsfarbe und der Polarisation in verschiedenen Farben anschloß.

Über diese letzteren Messungen, die zur Zeit noch fortgeführt werden, soll erst in einem späteren Aufsatze berichtet werden.

Verwendet wurde das dem Cornuschen Photopolarimeter nachgebildete sehr handliche Polarisationsphotometer von Martens.[1])

Bei Messungen in der Zenitgegend wurde, um nicht zu einer unbequemen, die Genauigkeit der Messungen schädigenden Körperhaltung gezwungen zu sein, vor das Okular ein total reflektierendes Prisma gesetzt.

Die Höhe des Beobachtungsortes ist 680 m. Die Zeitangaben bezeichnen wahre Ortszeit.

1) F. F. Martens, Physik. Zeitschr. 1. p. 288. 1899.

Tagesgang der Polarisation. — Jensen leitet aus den Messungen, die bei gleicher Sonnenhöhe gemacht wurden, bei denen also der Einfluß des wechselnden Abstandes der Sonne von dem anvisierten Punkte ausgeschaltet war, das Resultat ab, daß die Polarisation im Zenit während der ersten Vormittagsstunden ansteigt und gegen Sonnenuntergang wieder zurückgeht. Dieses Resultat steht in vollständigem Widerspruche mit meinen Beobachtungen, die ein mit zunehmender Zenitdistanz der Sonne immer rascher werdendes Ansteigen der Polarisation erkennen lassen, während sich aus den an verschiedenen Punkten des Sonnenvertikals möglichst rasch nacheinander gemachten Messungen der Polarisation, wenigstens solange man nicht in die Nähe der neutralen Punkte oder des Horizontes kommt, eine lineare Abhängigkeit der Polarisation vom Abstand des anvisierten Punktes von der Sonne ergibt. Bei gleicher Sonnenhöhe wurden, wenn man zunächst von den bald nach Sonnenaufgang oder kurz vor Sonnenuntergang gemachten Messungen absieht, im Zenit nachmittags höhere Werte beobachtet als vormittags.

Deutlicher noch als aus den Beobachtungen im Zenit, die einen allgemeinen Schluß nur dann zulassen, wenn für dieselbe Sonnenhöhe eine größere Anzahl Beobachtungen vorliegen, ergibt sich der Tagesgang der Polarisation aus den in 60° Abstand von der Sonne gemachten Messungen. Mißt man immer in diesem Abstande von der Sonne, so hat man den Vorteil des immer konstanten Abstandes, ohne daß sich der anvisierte Punkt, abgesehen von der Mittagszeit der kürzesten Tage, mehr als 30° vom Zenit entfernt.

Der sich aus diesem und auch an anderen Punkten gemachten Messungen ergebende Tagesgang ist sehr einfach: Die Polarisation nimmt vom Sonnenaufgang bis gegen Mittag regelmäßig ab, bleibt dann konstant und fängt dann einige Stunden nach dem höchsten Stande der Sonne wieder zu steigen an, um dann bald nach Sonnenuntergang ein Maximum zu erreichen. Denselben Tagesgang haben Crova[1]) und Rubenson[2]) gefunden. Letzterer gibt an, daß die Polarisation abnimmt während des Vormittags und zunimmt wäh-

1) A. Crova, Ann. chim. et phys. (VI) 21. p. 203. 1890.

2) R. Rubenson, Actes de la Soc. roy. des sciences d'Upsala. 3. Serie. Tome 5. p. 88. 1864.

rend des Nachmittags, ohne daß sich die Stunde des Minimums genau bestimmen ließe. Die Ursache des Ganges ist hier leicht einzusehen. Alle Beobachter, in neuerer Zeit besonders Kimball, betonen die große Abhängigkeit der Polarisation von der Durchsichtigkeit der Atmosphäre. Nun fangen hier an klaren Tagen unmittelbar nach Sonnenaufgang Dunstschichten an sich zu erheben, welche im Laufe des Vormittags die Aussicht auf das Gebirge immer mehr verschleiern. Ihre größte Dichte erreichen sie in der Nähe meines 170 m über dem Saaneufer gelegenen Beobachtungsortes im Sommer gegen 9 Uhr, im Winter dagegen gegen 11 Uhr. Erst von etwa nachmittags 1 Uhr ab, beginnt sich das Gebirge von oben nach unten wieder zu entschleiern, und gewöhnlich ist im Winter nach 3 Uhr, im Sommer nach 5 Uhr die Aussicht wieder vollkommen frei, am schönsten jedoch immer zur Zeit des Sonnenauf- und Unterganges.

Außer durch das Auge verraten sich diese Dunstschichten auch durch das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit der Atmosphäre und des Potentialgefälles. Erstere nimmt mit dem Steigen der Dunstschicht natürlich ab, letzteres steigt, und da es sich bequem registrieren läßt, so ist auch sein Gang mit dem der Polarisation leicht zu vergleichen. Beide Faktoren, Polarisation und elektrisches Potentialgefälle, zeigen denn auch während des Tages genau spiegelbildlichen Gang, abgesehen von der Zeit kurz vor Sonnenuntergang, in welcher das Potentialgefälle ansteigt infolge der Bildung von Dunstschichten in nächster Nähe des Bodens, welche die Durchsichtigkeit der Luft einige Meter über dem Boden nicht beeinträchtigen. Bilden sich außerhalb dieses regelmäßigen Tagesganges aus irgendwelchen Ursachen Rauch- oder Dunstschichten in der Nähe des Beobachtungsortes, so werden diese, wie die Beobachtung lehrt, natürlich ebenfalls die Polarisation herabsetzen.

Vergleicht man die zu gleichen Tageszeiten in verschiedenen Jahreszeiten, demnach also auch bei verschiedener Sonnenhöhe, gemachten Beobachtungen, so ergibt sich ein deutlicher Einfluß auch der Lage des anvisierten Punktes. In dem Maße als dieser in die dem Horizont auflagernden Dunstschichten herabsinkt, nimmt die Polarisation an ihm ab. Dieses tritt besonders deutlich hervor an demjenigen Punkte, an dem ich,

dem Beispiele anderer Autoren folgend, die meisten Messungen vorgenommen habe, dem der maximalen Polarisation, d. h. dem im Sonnenvertikal 90° von der Sonne gelegenen Punkt. Dieser sinkt im Sommer um die Mittagszeit bis auf 25° Höhe über dem Horizont herab, und das Minimum der Polarisation fällt dann auch auf den Mittag und nicht, wie es zu anderen Jahreszeiten und an anderen Stunden der Fall ist, in die späten Vormittagsstunden. Zwar kann für Sonnenhöhen von 60° auch an klaren Tagen die Polarisation in 90° Abstand von der Sonne im Mittel bis auf 0,540 sinken, während sie für eine Sonnenhöhe zwischen 8 und 10° im Mittel 0,706 beträgt; im allgemeinen überwiegt aber der geschilderte Einfluß des Tagesganges den der Lage des anvisierten Punktes. Nur wenn Dunstschichten fehlen, wie es hier bei Föhnstimmung vorkommt, kann man feststellen, daß unbeeinflußt von der Tageszeit bei gleichem Sonnenabstande die Polarisation an einem Punkte um so niedriger ist, je tiefer er liegt. Je weiter sich also ein Punkt im Laufe des Tages vom Zenit entfernt, desto größer muß auch für ihn die tägliche Schwankung werden. Und eine eingehendere Verfolgung der täglichen Schwankung der Polarisation im ganzen Sonnenvertikal dürfte auch interessante Aufschlüsse über die Verlagerung der Dunstschichten liefern, die nach meiner Erfahrung für die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Atmosphäre und des Potentialgefälles die ausschlaggebenden Faktoren sind.

Lokale Einflüsse spielen natürlich dabei ebenfalls eine Rolle. Für die Punkte, die 105, 120 und 135° von der Sonne entfernt sind, ergaben meine Messungen am Nachmittag eine kleinere Polarisation als am Vormittage, weil sie am Nachmittag von meiner westlich der Stadt gelegenen Beobachtungsstation durch die Rauchschichten hindurch gesehen werden, die ständig über der Stadt lagern.

Häufig treten auch selbst an zenitwärts gelegenen Punkten rasch verlaufende Schwankungen der Polarisation auf. Dieselben rühren entweder von gegen den Beobachtungsort durch den Wind hergetriebenen Rauch- und Dunstmassen her, deren Anwesenheit sich dann auch durch Zacken in der Registrierung des Potentialgefälles verrät, oder von der Bildung von Wolken, die wegen ihrer Feinheit dem unbewaffneten Auge unsichtbar

bleiben. Niedere Werte der Polarisation am Morgen bei wolkenlosem Himmel, wenn sie nicht offensichtlich durch starken Dunst, Rauchentwicklung usw. verursacht sind, lassen mit Bestimmtheit eine starke Wolkenentwicklung im Laufe des Tages voraussehen, und ebenso kann man auf zunehmende Bewölkung oder Regen in der Nacht schließen, wenn bei wolkenlosem Himmel die Polarisationsgröße am Abend kleiner statt größer wird, ja man kann sogar allgemein voraussagen, daß, wenn an ziemlich wolkenlosen und dunstfreien Tagen die Polarisationsgröße sich unter dem Mittel hält, stärkere Bewölkung und Regen bevorsteht. Aber weitergehende Schlüsse sind unzulässig; man darf weder annehmen, daß *jede* Veränderung des Wetters sich schon einen halben Tag zuvor durch eine Änderung der Polarisationsgröße ankündigt, noch darf man gar umgekehrt annehmen, daß es bei hoher Polarisation schön bleibt. Schließlich gibt denn auch die Messung der Polarisation, wie die jedes anderen meteorologischen Faktors, nur den augenblicklichen Zustand an, und die Schlüsse auf den kommenden sind nur unter Berücksichtigung *aller* möglichen Faktoren zulässig. Sehr hohe Werte der Polarisation erhält man z. B. bei Föhnstimmung, und dann folgt, wie bekannt, in der Nordwestschweiz meistenteils Regen.

Ich werde auf den Einfluß der allgemeinen Wetterlage auf die Polarisation noch zurückkommen.

Da Busch und Jensen in ihrem Werke „Tatsachen und Theorien der atmosphärischen Polarisation" der Besprechung des Unterschiedes zwischen dem mittleren täglichen kleinsten und größten Wert der Polarisation einen großen Raum widmen, so möge auch dieser Punkt hier kurz besprochen werden. Mit Recht weisen die Genannten darauf hin, daß die von Rubenson gefundenen Werte — 0,065 im Winter und 0,121 im Sommer — deshalb zu groß sind, weil Rubenson an einem im Laufe des Tages seine Lage wechselnden, 90° von der Sonne entfernten Punkt beobachtete. Jensen selbst fand im Zenit im Sommer als mittlere Amplitude der täglichen Tageskurve den bedeutend kleineren Wert von 0,017.

Da meine eigenen Messungen im Zenit nicht zahlreich genug sind, um den Einfluß des wechselnden Sonnenabstandes zu eliminieren, so sei nur bemerkt, daß ich im Sommer bei

Berücksichtigung aller Tage, an denen die Wolkenbildung sich in der Hauptsache auf die Horizontgegend beschränkte, an dem im Laufe des Tages ziemlich in Zenitnähe bleibenden, 60° von der Sonne entfernten Punkte, als Mittel der kleinsten gegen 10 a beobachteten Werte 0,343, als Mittel der größten gegen 6 p 0,368 gemessen habe, also einen Unterschied von 0,025.

Da im Mittel die Polarisation in 60° Abstand von der Sonne nach meinen Messungen 0,359, in 90° Abstand 0,589 beträgt, so würde sich für diesen Punkt unter der Voraussetzung, daß die Schwankung hier relativ dieselbe ist, bei 90° Sonnenabstand eine mittlere Tagesschwankung von 0,041 berechnen.

Diese Werte erhöhen sich aber, wenn man sich auf die Berücksichtigung der ganz klaren Tage beschränkt. In diesem Falle ergibt sich als mittlerer Wert der Polarisation in 60° Abstand von der Sonne 0,398, als Mittel der kleinsten täglichen Werte 0,372 und als Mittel der größten 0,440, also eine mittlere Amplitude von 0,068. Da an ebensolchen Tagen die mittlere Polarisation in 90° Abstand von der Sonne 0,620 beträgt, so würde sich aus den bei 60° Sonnenabstand gemachten Messungen, also annähernder Eliminierung der wechselnden Höhenlage des anvisierten Punktes, für den Punkt maximaler Polarisation eine mittlere Tagesschwankung von 0,106 ergeben; die gemessene Schwankung beträgt bei einem Minimalwerte von 0,533 und einem Maximalwerte von 0,738 dagegen 0,205. Ich ziehe aus diesen Zahlen den Schluß, daß die stärkere Luftbewegung in Kiel, wo Jensen beobachtete, einerseits die regelmäßige Ausbildung stagnierender Dunstschichten im Laufe des Vormittags nicht zustande kommen läßt, andererseits die größere Trübung der Atmosphäre auch seltener die außerordentliche Klarheit, wie sie hier an schönen Sommertagen zur Zeit des Sonnenauf- und -unterganges herrschte. Daß, wie zu erwarten, der tägliche Gang an den einzelnen Orten etwas verschieden ist, ergibt sich aus den Beobachtungen Rubensons, der in Rom im Winter einige Stunden vor Mittag höhere Werte der Polarisation fand als in den entsprechenden Stunden des Nachmittags. Die an meinem Wohnorte sich hauptsächlich bei strenger Kälte ausbildenden Dunstschichten spielen eben in Rom eine geringere

Rolle, vielleicht eine größere die Abwechslung von Land- und Seewinden; daher denn auch die starke Schwankung der Polarisation gegen Sonnenuntergang, die Rubenson als einen Beweis dafür ansehen will, daß die von dem aufsteigenden Luftstrome verursachte Kondensation nicht die Ursache der Abnahme der Polarisation gegen Mittag ist, während sich gerade hier in Freiburg deutlich zeigt, daß die Zunahme der Polarisation gegen Abend in engstem Zusammenhange mit der dann auftretenden Aufheiterung steht.

Ein *jährlicher* Gang der Polarisation läßt sich aus meinen Messungen, die allerdings im Winter noch ziemlich spärlich sind, nicht ableiten. Innerhalb derselben Jahreszeit sind, je nach den Durchsichtigkeitsverhältnissen der Atmosphäre die Schwankungen der Polarisation so groß (die sommerlichen Höchstwerte schwanken zwischen 0,695 und 0,805), daß sich ein solcher Gang der mittleren Polarisation oder gar der täglichen Schwankung nur aus sehr zahlreichen, über mehrere Jahre ausgedehnten Beobachtungen ermitteln läßt, und wahrscheinlich würde eine solche Zusammenstellung nur das Resultat ergeben, das sich in viel einfacherer Weise aus den Aufzeichnungen über die Sichtbarkeit der 60 km von hier entfernten Berner Hochalpen ergibt, daß nämlich die größte Durchsichtigkeit der Atmosphäre in den Wintermonaten, und zwar hier speziell im November und Februar vorhanden ist.

Polarisationsgröße und Abstand des anvisierten Punktes von der Sonne. — Zwischen der Sonne bzw. ihrem Gegenpunkte und den neutralen Punkten und noch etwas oberhalb derselben ist die Polarisation zu schwach, um mit dem Martenschen Instrumente gemessen zu werden. Wie sich aus der nachstehenden Tabelle ergibt, steigt sie zuerst langsam, dann ziemlich linear mit dem Sonnenabstand an, der Anstieg verlangsamt sich wieder bei einem Abstand von 75°, und noch langsamer bleibt der Abfall zwischen 90° und 105°. Von letzterem Punkte ab wird der Abfall wieder bedeutend rascher, um dann bei Annäherung an den Gegenpunkt der Sonne wieder langsamer zu werden. Die Tabelle enthält das Resultat aller an heiteren Tagen vorgenommenen Messungen. Ausgeschlossen wurden bei der Berechnung der Mittel natürlich alle Beobachtungen, bei denen Wolken in der Nähe der anvisierten Punkte sich befanden, dagegen

Tabelle 1.

Abstand von der Sonne	Polarisation	Differenz	Zahl der Messungen
30°	0,048	—	29
45	0,171	0,123	51
60	0,353	0,182	91
75	0,523	0,170	61
90	0,608	0,085	135
105	0,543	0,065	85
120	0,360	0,183	101
135	0,199	0,161	52
150	0,060	0,139	22

nicht solche, während denen überhaupt kleine Wölkchen in Horizontnähe oder in größerer Entfernung vom Sonnenvertikal sich befanden. Die Form der Kurve aber bleibt, abgesehen von einer kleinen Steigerung der absoluten Werte, genau dieselbe, wenn man nur die Messungen an ganz wolkenlosen Tagen mit Föhnklarheit berücksichtigt. Der geringe Anstieg der Polarisation in der Gegend von 90° Sonnenabstand erschwert die Nachprüfung einer von Ahlgrimm[1]) durch Rechnung gefundenen Beziehung, wonach bei einer Sonnenhöhe zwischen 30° und 35° das Maximum der Polarisation in ca. 88° Abstand von der Sonne liegt, um von da bei niederen und höheren Sonnenständen sich wieder dem 90° von der Sonne entfernten Punkte zu nähern.

Für die Polarisation im Zenit ergaben sich folgende Werte als Funktion der Sonnenhöhe.

Tabelle 2.

Sonnenhöhe	Polarisation	
	vormittags	nachmittags
0— 4,9°	0,676	0,700
5— 9,9	0,628	0,610
10—14,9	0,520	0,570
15—19,9	0,490	0,541
20—24,9	0,472	0,407
25—29,9	0,330	0,378
30—34,9	0,298	0,277
35—39,9	0,249	0,244
40—44,9	0,200	0,236
45—49,9	0,164	0,190
50—54,9	0,100	0,137

1) Fr. Ahlgrimm, Zur Theorie der atmosphärischen Polarisation. Diss. Kiel 1915.

Die wenigen bei größerer Sonnenhöhe beobachteten Werte die durchweg kleiner als 0,1 sind, können wegen dieser Kleinheit nicht mehr als sicher angesehen werden.

Stellt man die in der obigen Tabelle erhaltenen Werte graphisch dar, so sieht man leicht durch den Vergleich mit der aus Tab. 1 sich ergebenden Kurve, daß im Mittel die Polarisation im Zenit sich nur als eine Funktion des Zenitabstandes der Sonne ergibt und daß meine Kurve gut in ihrer Form mit der von Jensen aus seinen Beobachtungen und der von Ahlgrimm durch Rechnung erhaltenen übereinstimmt.

Wie sich aus der Tab. 1 ergibt, ist der Abfall von dem Maximum der Polarisation nicht symmetrisch. Für einen Sonnenabstand von $90+\alpha$ wurden größere Werte gefunden, als für einen solchen von $90-\alpha^0$. Auch dieses Resultat ergibt sich nicht nur aus den Mittelwerten, sondern auch aus den an einzelnen klaren Tagen gemessenen Zahlenreihen; wird dagegen von Wild[1]), dessen Kurve sonst in ihrer Form mit der von mir erhaltenen übereinstimmt, nicht bestätigt. Das von mir erhaltene Resultat erscheint auf den ersten Blick überraschend; denn aus allen Messungen, z. B. denen Kimballs und den meinigen an dem 90° von der Sonne entfernten Punkte, ferner aus den meinigen an den 30 und 45° über und unter der Sonne gelegenen Punkten ergibt sich das schon erwähnte Resultat, daß die Polarisation des dem Horizont näher liegenden Punktes im allgemeinen kleiner ist als die des höher gelegenen. Während also bei gleichem Abstande von der Sonne die Polarisation abnimmt, wenn das Licht von dem anvisierten Punkte her einen längeren Weg zu durchlaufen hat, nimmt umgekehrt die Polarisation zu, wenn das Licht einen längeren Weg von der Sonne nach dem anvisierten Punkte in der Atmosphäre durchläuft, was aber mit dem schon von Hurion rechnerisch abgeleiteten und von Weber bestätigten Resultate übereinstimmt, daß unter gleichen Umständen größere Helligkeit des anvisierten Punktes, d. i. im vorliegenden Falle stärkere Beleuchtung durch diffuses Licht, mit kleinerer Polarisation verbunden ist und umgekehrt.

---

1) Pernter-Exner, Meteor. Optik. p. 609.

Kimball und Pickering beobachteten nach Sonnenuntergang ein rasches Ansteigen der Polarisation, und zwar bis fast zur Verdoppelung des kurz vorher erhaltenen Wertes. Und zwar vollzieht sich nach ihnen dieses Ansteigen am raschesten in den ersten 10 Minuten nach Sonnenuntergang; das Maximum wird aber erst $^1/_2$ Stunde nach diesem erreicht.

Nach meinen Beobachtungen setzt diese Zunahme schon bei einer noch positiven Sonnenhöhe von 1—2° ein, erreicht das Maximum wenige Minuten nach Sonnenuntergang und bleibt dann ziemlich konstant, solange das Licht überhaupt für die Messungen ausreicht. Umgekehrt vollzieht sich eine rasche Abnahme der Polarisationsgröße während des Sonnenaufganges.

Das Mittel aller meiner Messungen bei einer Sonnenhöhe von mehr als 3° ergibt für den 90° von der Sonne im Sonnenvertikal gelegenen Punkt die Polarisation zu 0,626, während bei der Sonnenhöhe 0° im Zenit 0,722 gefunden wurde. Es übersteigt also die Polarisation in diesem Zeitpunkte den mittleren Tageswert um 15 Proz. Diese Änderung vollzieht sich aber nicht erst, wie es nach den Messungen Kimballs scheint, bei der Annäherung der Sonne an den Horizont, sondern schon bei einer Sonnenhöhe zwischen 3° und 10° beträgt die Polarisation im Mittel am Morgen 0,686, am Nachmittag 0,716. Zum Teil ist dieses Resultat dadurch verursacht, daß der anvisierte Punkt bei abnehmender Sonnenhöhe gegen das Zenit heraufsteigt. Um sich von dieser Fehlerquelle und gleichzeitig von der Unbequemlichkeit frei zu machen, für die negativen Sonnenhöhen Azimut und Höhe der Sonne im Voraus berechnen zu müssen, wird man sich besser nicht auf die Verfolgung der Polarisation in dem im Sonnenvertikal und 90° von der Sonne entfernten Punkt beschränken, sondern nach dem Vorgang Jensens den Verlauf der Polarisation im Zenit verfolgen. Aus meinen Messungen an diesem Punkte ergibt sich ebenso wie aus denen des Genannten, daß an diesem Punkte das Maximum der Polarisation bei einer Sonnenhöhe von $-2°$ eintritt und dann nur langsam absinkt.

Im Mittel erhielt ich an klaren Morgen und Abenden im Sommer folgende Werte:

Tabelle 3.

Sonnenhöhe	Polarisation im Zenit	Änderung für 1° Höhenänderung	Berechnet
+10°	0,593	—	0,551
5	0,644	0,010	0,581
3	0,674	0,015	0,600
0	0,722	0,016	0,608
−3	0,713	0,002	0,595
−5	0,700	0,006	0,584

Die Messung bei dem letzteren, sehr tiefen Sonnenstand ist nur zur Zeit der größten Tageslänge ausführbar.

Die in der 4. Spalte der obigen Tabelle als berechnet angeführten Zahlen sind diejenigen, die sich nach meinen Ausführungen auf p. 624 über die Abhängigkeit der Polarisation vom Sonnenstand des anvisierten Punktes für das Zenit als Mittel aus den bei allen Sonnenhöhen gemachten Messungen für die betreffenden Sonnenhöhen ergeben würden.

Man kann versucht sein, in der von Pickering und Kimball beobachteten starken Erhöhung der Polarisation in der Zenitgegend unmittelbar nach Sonnenuntergang eine von dem übrigen Tagesgang der Polarisation ausgelöste Erscheinung sehen zu wollen. Mir scheint eine derartige Auffassung nicht richtig. Ganz abgesehen davon, daß Jensen[1]) sowohl als ich eine geringere Änderung beobachteten, schließen sich auch, wie man aus Tabb. 3 und 4 ersieht, die Änderungen während des Versinkens und Aufsteigens der Sonne gut an den vorhergehenden bzw. nachfolgenden Tagesgang der Polarisation an.

Tabelle 4.

Sonnenhöhe	Polarisation in 90° Abstand von der Sonne	
	vormittags	nachmittags
0—3°	691	737
3—10	686	716
10—20	643	654
20—30	623	602
30—40	592	608
40—50	600	598
50—60	560	543
60—70	585	568

1) Ch. Jensen, Tatsachen usw. p. 384—388.

Das Ansteigen vollzieht sich denn auch besonders im Winter schon in den frühen Nachmittagsstunden. Während in den späteren Nachmittagsstunden im Mittel die Werte der Polarisation höher sind als bei gleicher Sonnenhöhe am Vormittag, sind die Mittel aus sämtlichen vor Sonnenaufgang oder nach Sonnenuntergang beobachteten Höchstwerte einander gleich, nämlich 0,730 vor Sonnenaufgang und 0,727 nach Sonnenuntergang. Diese Tatsache bestärkt mich in der Auffassung, daß die bei negativer Sonnenhöhe beobachteten Polarisationswerte sozusagen den normalen Wert darstellen, während die Änderungen im Laufe des Tages veranlaßt sind durch die während des Vormittags eintretende und im Nachmittag wieder abnehmende Trübung der Troposphäre.

Die Änderung der Polarisation bei Auf- und Untergang der Sonne erstreckt sich natürlich über den ganzen Himmel, und zwar ziemlich proportional der unter Tages an der betreffenden Stelle vorhandenen Polarisation. Sprünge sind in der Nähe der neutralen Punkte zu erwarten; doch läßt sich, wie bemerkt, die Polarisation mit meinem Instrumente nicht bis in diese Gegenden verfolgen, bequemer sind dagegen die Vorgänge am Horizont in 90° Abstand von der Sonne zu beobachten. Unmittelbar am Horizont zu messen, erlaubt allerdings schon die Lage meines Beobachtungsortes nicht; ich konnte in den meisten Azimuten nur Punkte anvisieren, die wenigstens 5° über dem mathematischen Horizont lagen, zog es außerdem aber auch vor, um die Visierlinie nicht in die dem Horizont aufliegende Dunstschicht fallen zu lassen, die Polarisation an dem in 10° Höhe liegenden Punkte zu messen. Auch der Anstieg der Polarisation während des Nachmittags erfolgt in 90° Abstand vom Sonnenvertikal und geringer Höhe über dem Horizont in derselben Weise wie im Sonnenvertikal. So wurde z. B. am 4. Juni bei fast wolkenlosem Himmel 90° nordwestlich bis nördlich der Sonne in 15° Höhe über dem Horizont gemessen

$1^h\,43$	0,463
$2^h\,39$	0,463
$6^h\,36$	0,553
$7^h\,30$	0,616
$7^h\,38$	0,648
$7^h\,43$	(Sonne geht hinter Jura unter)
$7^h\,45$	0,664
$7^h\,49$	0,659
$8^h\,33$	0,588

Das Azimut mußte bei den letzten Beobachtungen natürlich nach der Uhr korrigiert werden. Auch die Beobachtungen an anderen Tagen zeigen, daß das Anwachsen der Polarisation während des Sonnenunterganges und unmittelbar vor demselben am Horizont im allgemeinen sogar noch stärker ist als im Zenit. So wurde am 27. Mai, während allerdings der Himmel in größerer Höhe zu $^1/_{10}$ mit Ci-S bedeckt und die Aussicht etwas verschleiert war, 90° nördlich der Sonne in einer Höhe von 15° von 2 Uhr 30 bis 6 Uhr nachm. ein Ansteigen der Polarisation von 0,468 auf 0,530 und während der nächsten Stunden bis kurz vor Sonnenuntergang ein solches auf 0,637 beobachtet.

In geringer Höhe über dem Horizont machen sich offenbar infolge der dem Boden auflagernden Dunstschicht starke Unregelmäßigkeiten bemerkbar; so beobachtete ich an einem klaren Novemberabend, kurz bevor die Sonne für meinen Standpunkt unterging, 5° über dem Horizont und 90° südöstlich der Sonne eine Polarisation von 0,515, am nordwestlichen Horizont dagegen in demselben Sonnenabstande und derselben Höhe 0,672.

Beobachtungen, die ich im August in Silvaplana (bei St. Moritz) im Engadin und im Januar 1918 in dem 1 km langen und 0,5 km breiten Hochtal des Schwarzsees im Kanton Freiburg ausführte, zeigen, daß mit dem Auftauchen und Verschwinden der Sonne für den Beobachtungsort im allgemeinen eine Änderung der Polarisation nicht verbunden ist. Wohl aber kann eine solche, und zwar eine Abnahme, eintreten, wenn die Sonnenstrahlen am Morgen eine Auflösung der vorher unter dem Beobachtungsorte liegenden Nebel verursachen. Der nun in die Höhe gehende Wasserdampf setzt die Polarisationsgröße herunter.

Einmal wurde aber auch in Silvaplana, während die Sonne, die bereits eine Höhe von 16° über dem mathematischen Horizont erreicht hatte, für den Beobachter aufging, eine starke Zunahme der Polarisation beobachtet, während sich gleichzeitig eine niedere, aber dichte Nebelschicht über dem See bildete. Ob hier die Erklärung von Kimball zutrifft, wonach Unterdrückung der Reflexion vom Erdboden eine Zunahme der Polarisation bewirkt, scheint mir zweifelhaft, da nach Beobachtungen von Soret vom See und von milchigen Nebel-

schichten reflektiertes Licht die positive Polarisation in der Nähe der Sonne vermehrt. Allgemein scheint mir gerade wegen des in der Regel nicht merklichen Einflusses des Verschwindens der Sonne für die Umgebung des Beobachters die Kimballsche Erklärung für die Änderung beim wahren Sonnenunter- und -aufgang nicht hinreichend.

Angesichts des Umstandes, daß diese Änderungen der Polarisation während des Erscheinens und Untergehens der Sonne am Horizont noch stärker als im Zenit hervortraten, scheint auch die Erklärung von Pickering, welcher darauf hinweist, daß das nach Sonnenuntergang in das Auge des Beobachters gelangende Licht aus hohen Schichten der Atmosphäre stammt, unzureichend, ebenso die Ansicht von Jensen, welcher die Ursache der besprochenen Erscheinung in der Abnahme der Lichtstärke der unteren horizontal polarisierten Luftschichten sieht. Ich glaube, daß meine oben ausgesprochene Ansicht, wonach die während des Tages eintretende Trübung der Atmosphäre bzw. die Zunahme des Wasserdampfes in derselben die Ursache auch der Abnahme der Polarisation bei Sonnenuntergang und der Abnahme bei Sonnenaufgang ist, alle angeführten Erscheinungen erklärt.

Entgegen dem, was die Theorie für eine reine Atmosphäre verlangt, ist wie schon Brewster bemerkt hat, die Polarisation am Horizont in 90° Abstand von der Sonne bedeutend kleiner als in dem im Sonnenvertikal 90° von der Sonne entfernten Punkt.

Tabelle 5.

Polarisation in 90° Abstand vom Sonnenvertikal.

Sonnenhöhe ca.	Osten	Westen
5°	0,470	0,514
10	0,522	0,569
15	0,517	0,553
30	0,491	0,474
45	0,469	0,501
60	0,387	0,411

Die Ursache liegt auf der Hand. Es sind die dem Horizont aufgelagerten Dunstschichten, welche die Polarisation herabsetzen. Am deutlichsten zeigt sich dieses in dem Umstande, daß hier die Polarisation im Osten immer geringer

als im Westen ist. Östlich von meinem Beobachtungsorte liegt nämlich die Stadt und das Saanetal, aus dem besonders morgens sich Nebel erheben, während im Westen nur Felder mit wenigen Ansiedelungen liegen.

Auch die bei Sonnenauf- und -untergang beobachteten Höchstwerte bleiben hinter den im Sonnenvertikal gemessenen zurück; sie übersteigen nicht 0,650, halten sich in der Regel aber bei 0,550.

Es wäre wohl denkbar, daß auch rein meteorologische Faktoren eine Verschiedenheit in der Polarisationsgröße in den verschiedenen Himmelsrichtungen bedingten, und daß man bei eingehenderer Verfolgung an einem günstiger gelegenen Orte zu Beziehungen zwischen Polarisation in den verschiedenen Himmelsrichtungen und der Luftdruckverteilung gelangen könnte, wie sie Mentzel[1]) bei der Untersuchung der Buschschen Lemniscate gefunden hat.

Für die Sonnenhöhe 0° hat Ahlgrimm[2]) die Verteilung der Polarisation einer Halbkugelschale von kleinem Radius berechnet. Er findet für eine zum Sonnenvertikal senkrechte Ebene eine schwache Abnahme der Polarisation mit wachsender Höhe von 0,904 für $h = 0°$ bis 0,884 bei $h = 90°$. Brewster folgert aus seinen zum größten Teil interpolierten Zahlen, daß das Gegenteil der Fall ist, während Hurion[3]), der in den Zenitabständen 0°, 40° und 60° maß, wieder eine der Theorie entsprechende leichte Zunahme mit wachsendem Zenitabstand fand.

Ich selbst fand bei Sonnenhöhen von 0°—10°:

Tabelle 6.

Höhe des anvisierten Punktes	Polarisation
5°	0,521
10	0,547
15	0,629
30	0,600
45	0,588
60	0,535
90	0,706

1) R. Mentzel, Meteor. Jahrb. f. Bremen. 1912. Jahrg. 23.
2) l. c. p. 37.
3) A. Hurion, Ann. chim. et phys. (VII) 7. p. 486. 1896.

Die Forderung der von Ahlgrimm entwickelten, auch nur für Halbkugelschalen von kleinem Radius streng gültigen Theorie ist also nicht erfüllt.

Zwischen 60° und 15° Höhe tritt nach Hurions und nach meinen Messungen eine Zunahme der Polarisation auf, der ein plötzlicher Abfall folgt, sobald die Visierlinie bei 10° Höhe in die dem Horizont aufliegende Dunstschicht eintaucht. Den zwischen 90° und 60° Höhe eintretenden Abfall wird man ebenfalls durch die in der Theorie nicht berücksichtigte Inhomogenität der Atmosphäre erklären müssen.

Nach Mc Connel und Kimball sollte die positive Polarisation durch hellerleuchteten Boden herabgedrückt werden. Es erhebt sich demnach die schon oben berührte Frage, ob nicht der Tagesgang der Polarisation, besonders die rasche Zunahme bei sinkender Sonne und die Abnahme bei Sonnenaufgang, sich durch den Wechsel der Beleuchtung erklären lassen.

Meine Beobachtungen sprechen aber nicht dafür, daß dem so ist. Es ist mir nicht gelungen, den von anderer Seite behaupteten Einfluß einer *Schneedecke* auf die Polarisation festzustellen; auch spricht gegen einen erheblichen Einfluß der Beleuchtung des Vordergrundes der bereits erwähnte Umstand, daß in dem engen Schwarzseetal, dessen Abhänge bei meiner Anwesenheit im Januar großenteils mit Schnee bedeckt waren, das Verschwinden der Sonne hinter dem Berg keinen Einfluß auf die Polarisation in der Zenitgegend ausübte. Auch ließen sich keine Änderungen der Polarisation an wolkenfreien Stellen des Himmels nachweisen, wenn bei mit wenigen Wolken bedecktem Himmel die Sonne hinter einer Wolke verschwand und so die Beleuchtung der Umgebung des Beobachtungsortes abnahm. Allerdings besteht bei solchem Wetter immer der Verdacht, daß auch an anscheinend wolkenfreien Stellen des Himmels sich solche befinden, die nur wegen ihrer geringen Dichte unsichtbar bleiben, und ich möchte deshalb auf die erwähnten Beobachtungen nicht allzuviel Wert legen. Bemerkt sei in diesem Zusammenhange nur noch, daß das vom Silvaplanasee reflektierte direkte Sonnen- aber nicht das Himmelslicht sich als stark polarisiert erwies.

Über den Einfluß der Himmelshelligkeit auf die Polarisation, die, soweit es sich um die Gegend der neutralen Punkte handelt, in einer Kieler Dissertation von Genz theoretisch und experimentell untersucht wurde, soll in einem zweiten Aufsatze, der von der Farbe und der Helligkeit des Himmelslichtes handelt, gesprochen werden.

Wie schon Rubenson bemerkt hat, läßt sich ein Einfluß der meteorologischen Faktoren auf die Polarisation nur insofern feststellen, als diese die Lichtdurchlässigkeit der Atmosphäre ändern. Insbesondere scheint ein direkter Einfluß der absoluten Feuchtigkeit nicht vorhanden zu sein; ein solcher müßte zu einer ausgeprägten jährlichen Periode der Polarisationsgröße führen, die sich nicht nachweisen läßt. Ein Einfluß der in den höheren Luftschichten herrschenden relativen Feuchtigkeit wäre eher zu erwarten; für die Prüfung, ob ein solcher vorhanden ist, fehlt das Material, da die nächste Station, in der regelmäßige Drachenaufstiege gemacht werden, Friedrichshafen ist und dort die Verhältnisse voraussichtlich ganz anders liegen als über der Hochebene zwischen Alpen und Jura. Auch die Menge der im Aitkenschen Staubzähler nachweisbaren Kondensationskerne kann die Polarisation des aus größerer Höhe reflektierten Lichtes nur dann beeinflussen, wenn auch dieser Staubschicht eine größere vertikale Mächtigkeit zukommt. Es kann hier vorkommen, daß der Staubzähler stagnierende Dunstschichten nachweist, während gleichzeitig die 20 und mehr Kilometer entfernten Bergspitzen prachtvoll klar sind. Man kann dann recht hohe Werte der Polarisation beobachten. Auf der anderen Seite erweist sich manchmal die Aussicht, wenigstens nach der einen Seite, verschleiert, während gleichzeitig im Aitkenschen Staubzähler verhältnismäßig geringe Kernzahlen (1000—2000 pro Kubikzentimeter) gefunden werden; in solchen Fällen wurde auch die Polarisation im Sonnenvertikal in 90° Abstand von der Sonne nicht höher als zu 0,550 gefunden. Das durch das Sinken der Dunstschichten bewirkte Ansteigen der Polarisation gegen Sonnenuntergang war gerade an solchen Tagen sehr ausgeprägt. Es stieg z. B. am 27. September zwischen 4 Uhr 30 und 5 Uhr 30 nachm. die Polarisation trotz einiger Cu und Ci–Cu von 0,548 auf 0,685, ohne während des Sonnenunterganges weiter anzusteigen, während zwei Tage zuvor, als bei sonst gleicher

Wetterlage vor Sonnenuntergang keine für das Auge bemerkbare Dunstschicht vorhanden war, und sich erst nach Sonnenuntergang Nebel im Tale einstellten, die Polarisation nach Sonnenuntergang auf 0,727 stieg. Auf der anderen Seite wurde aber, ebenfalls bei derselben Wetterlage am 22. desselben Monates bei einem Staubgehalt von 5000 Kernen schon $1^1/_2$ Stunden vor Sonnenuntergang die Polarisation zu 0,706 gefunden, trotz schwacher Dunstschichten am westlichen Horizont.

In welchem Maße die Klarheit der höheren Luftschichten für die Größe der Polarisation maßgebend ist, zeigt der Gang der letzteren am 10. September. Trotzdem am Vormittag der Himmel bis zu $^1/_3$ mit Ci-S bedeckt war, und nur die 20 km entfernten Freiburger Alpen sichtbar waren, erreichte die Polarisation schon 7 Uhr vorm. den hohen Wert von 0,774 und sank auch gegen Mittag nur auf 0,722, um gegen Sonnenuntergang auf 0,780 zu steigen. Erst 11 Uhr vorm. wurden die 60 km entfernten Berner Alpen sichtbar; am Nachmittag war die Aussicht wunderbar klar, was den hohen Wert der Polarisation veranlaßte, trotzdem der Himmel zeitweise bis zu 0,4 mit Ci und Ci-Cu bedeckt war. Am anderen Morgen war am Nordabhang der Alpen leichte Föhnstimmung vorhanden und am Nachmittag setzte, veranlaßt durch ein im Norden vorbeiziehendes Minimum, heftiger Südwestwind ein. Leider verhinderten mich äußere Umstände, an diesem Tage Messungen vorzunehmen. Niederschläge traten weder an diesem Tage noch am folgenden auf. Hier ließen also die hohen Polarisationswerte am frühen Vormittag des 16. auf eine Änderung der allgemeinen Wetterlage schließen, die sich ohne diese Messungen erst am Nachmittag durch die ungewöhnliche Klarheit der Berner Alpen verraten hätte.

Daß die Polarisation des aus der Horizontgegend kommenden Lichtes durch Staubteilchen geschwächt werden muß, ist ohne weiteres klar. Einer besonderen Untersuchung bedürfte dagegen die Frage, ob die von der Lallemandschen Theorie geforderte Beziehung zwischen dem Vorhandensein von Staubschichten in der Tiefe und der Höhe der neutralen Punkte besteht.

Im engsten Zusammenhange mit der Frage nach der Wirkung der aufsteigenden Dunstschichten steht die nach

der Wirkung der Kondensationsschichten in der Höhe. Daß besonders Cirren die Polarisation stark herabsetzen, ist schon von Arago bemerkt worden, und Rubenson hat durch Messungen festgestellt, daß beim Auftreten von Cirren die Höchstwerte der Polarisation von 0,743 auf 0,593 sanken. Ein solches Heruntergehen der Polarisation um ca. 25 Proz. des Normalwertes habe ich auch dann bemerkt, wenn ich bei einem Himmel, der, wie es hier an klaren Wintertagen oft vorkommt, zu ca. $^1/_3$ mit Ci bedeckt war, an Stellen maß, an denen das Auge nur eine weißliche Färbung oder höchstens einen leichten Schleier entdecken konnte. Diese Depression der Polarisation verschwindet auch dann nicht ganz, wie ich es im Winter hier wiederholt beobachten konnte, wenn die Cirruswolken sich für einige Stunden dem unbewaffneten Auge entziehen. Man kann dann aus dem Verharren der Polarisation auf diesen niedrigen Werten auf die Wiederbildung von Cirren gegen Abend schließen. Visiert man dagegen eine als solche erkennbare Cirruswolke direkt an, so erhält man bedeutend niedrigere Werte. Dichte Ci scheinen in der Regel vollständig unpolarisiert, wie auch schon von anderer Seite bemerkt wurde, sogar bei der Betrachtung mit dem Savartschen Polariskop; dagegen ließ sich, wie in einem folgenden Aufsatze ausführlicher besprochen werden soll, mit dem Spektraphotometer an einer ziemlich dichten Ci-S-Schicht starke Polarisation im Rot nachweisen, während das grüne Licht unpolarisiert war. Im Sommer kann man häufig bemerken, daß die abendliche Zunahme der Polarisation im Zenit ausbleibt; die Ursache ergibt sich dann nach Sonnenuntergang in der Anwesenheit von vorher wegen ihrer Feinheit nicht sichtbarer Cirren. Dagegen kann man, wenn die Ci-Bewölkung sich auf die Horizontgegend beschränkt und die Umgebung des Zenits blau erscheint, daselbst sogar Werte der Polarisation messen, die über dem Mittelwerte liegen. Auch eine Trübung sehr hoher Schichten der Atmosphäre, die sich durch den in letzter Zeit viel besprochenen weißen Schein um die Sonne verrät, kann bei ganz wolkenlosem Himmel und normaler Sichtigkeit die Polarisation stark herabdrücken, bis auf 0,530 im Punkte der maximalen Polarisation, tut dieses, wie es scheint, aber dann nicht, wenn die anvisierte Himmelsstelle selbst blau erscheint.

Noch mehr bleibt die Wirkung von Cumuluswolken lokalisiert. Man kann sogar im Sommer an blauen Flecken zwischen Haufenwolken eine stärkere Polarisation messen als an anscheinend wolkenlosen Stellen eines Himmels, der zu 0,1—0,3 mit Ci oder Ci-Cu bedeckt ist. Ich glaube sagen zu können, daß, solange man weit genug von der Sonne oder ihrem Gegenpunkte entfernt bleibt und auch keinen Punkt anvisiert, in dessen unmittelbarer Nachbarschaft sich Wolken befinden, die gemessenen Polarisationswerte nicht merklich von den Mittelwerten abweichen. Ich habe sogar am 16. September bei einem bis zu 0,7 mit Ci bedeckten Himmel während des ganzen Tages die Polarisation größer als 0,7 gefunden, und auch an anderen Tagen mit schwacher Ci-Bedeckung war die Polarisation größer als an wolkenlosen, die von solchen mit starker Cu-Bedeckung gefolgt wurden. Auch unmittelbar vor der Bildung von S-Cu war die Polarisation oft höher als an wolkenlosen Vormittagen mit folgenden Mittags-Cu oder Ci-Ni. Dagegen wird, wie auch schon von anderer Seite bemerkt wurde, in der Gegend der neutralen Punkte das Gebiet der positiven Polarisation durch die Anwesenheit von Wolken in dieser Gegend bedeutend ausgedehnt, manchmal sogar durch solche, die weit außerhalb des Sonnenvertikals liegen.

Bei stark verschleiertem Himmel läßt sich die positive Polarisation bis in die Nähe der Sonne verfolgen.

Die Unterseite hellerleuchteter Cu erscheint positiv polarisiert, während sich das von dichtem dunklem Gewölke jeder Art kommende Licht auch bei der Betrachtung mit dem Savartschen Polariskop stets als unpolarisiert erweist. Nicht bestätigen konnte ich die Angabe von Dorno, daß Regenwolken polarisiert sind; doch sind die Beobachtungen, die ich mit dem Savartschen Polariskop an solchen gemacht habe, an Zahl gering, und für die Bestimmung mit dem Martenschen Photometer ist die Polarisation an solchen Wolken stets zu gering.

Aber auch die Beobachtungen von Busch, daß eine dünne Wolkendecke oder eine Decke von Ci-S, solange sie die Sonne noch erkennen läßt, oder auch eine Schicht von Ci-Cu in der Umgebung der Sonne, das Gebiet der negativen Polarisation ganz erheblich, zuweilen auf den dreifachen Betrag der normalen Größe ausdehnen, konnte ich auch bei Beobachtungen mit dem Savartschen Polariskop nicht bestätigen;

dagegen stimmen meine Erfahrungen mit den anderen Angaben von Busch überein, die alle darauf hinausgehen, daß Wolken und ihre nähere Umgebung positiv polarisiert erscheinen.

Nebel am Beobachtungsorte, deren vertikale Mächtigkeit ca. 100 m nicht übersteigt, lassen die Streifen im Savartschen Polariskop deutlich erkennen; sehr dünne Bodennebel setzen die Polarisation überhaupt nicht merkbar herab.

Die von Soret erwähnte Erscheinung, daß bei nach oben dünnem Nebel am Beobachtungsorte neutrale Punkte seitlich der Sonne beobachtet werden können, habe ich hier ebenfalls bestätigen können.

Erwähnenswert erscheint mir noch, daß ich am 4. und 15. Juni, den einzigen Tagen des Sommers, an denen ich während der Abenddämmerung kräftig entwickelte Purpurlichter beobachtete, am Horizont in 90° Entfernung von der Sonne eine übernormale Polarisation fand, während man das Gegenteil hätte erwarten sollen, um so mehr, als während des Tages im Sonnenvertikal, 90° von der Sonne, bei fast wolkenlosem Himmel die Polarisation im Mittel nur 0,574 betrug.

Der Einfluß einer Trübung in den höheren Schichten der Atmosphäre machte sich nur einmal bemerkbar, am 29. April, an dem bei ganz wolkenlosem Himmel, klarer Aussicht und geringem Staubgehalt (2000 Kerne) die Polarisation auf 0,530 herabging. Die Ursache der Erniedrigung verriet sich durch den weißen Schleier um die Sonne.

Über den Einfluß der allgemeinen Wetterlage auf die Polarisation brauche ich nach dem Vorhergehenden kaum mehr etwas zu sagen. Alle Faktoren, welche die Klarheit der Atmosphäre erhöhen, erhöhen desgleichen auch den Wert der Polarisationsgröße. Im allgemeinen wird also die Polarisation bei absteigender Luftströmung, Föhn in engerem Sinne oder solchem aus einer Anticyklone, am höchsten sein, wie dieses auch mit der elektrischen Leitfähigkeit der Atmosphäre der Fall ist. Ebenso werden beide Faktoren erhöht durch starke Winde, welche die Bildung stagnierender Dunstschichten verhindern.

Der Einfluß der Höhenlage des Beobachtungsortes auf die Polarisationsgröße ist schon mehrfach untersucht worden,

und die Resultate sind widersprechend. Die Ursache hiervon liegt auf der Hand. Durch Untersuchungen, die zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Orten vorgenommen werden, kann wegen des großen Einflusses der von Tag zu Tag schwankenden Lichtdurchlässigkeit der Atmosphäre die Frage nicht gelöst werden, es sei denn höchstens durch mindestens über ein Jahr ausgedehnte Beobachtungsreihen. Rascher käme man wohl zum Ziele durch Messungen der Polarisationsgröße an zwei horizontal nicht weit voneinander entfernten Punkten von sehr verschiedener Höhenlage, und auch hier wäre es nicht sehr leicht, den Einfluß der Dunst- oder Kondensationsschichten an den beiden Beobachtungsorten auszuschalten. Ich neige mich der Ansicht zu, daß im allgemeinen in Hochtälern die Polarisation höher gefunden wird als in der Ebene, weniger aus dem Grunde, daß der Beobachter in ersteren eine Luftschicht von geringerer Mächtigkeit über sich hat, als vielmehr, weil die Luft hier dunstfreier ist.

Freiburg i. Ue., März 1918.

(Eingegangen 31. Mai 1918.)

Nachtrag.

Messungen, die ich im August 1918 im Saaser Tal (Wallis) in 1800 und 2500 m Höhe machte, zeigten in der Tat, daß die Polarisation im Mittel dort höher war als in Freiburg, die maximalen Werte dagegen die in der Ebene beobachteten nicht überstiegen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

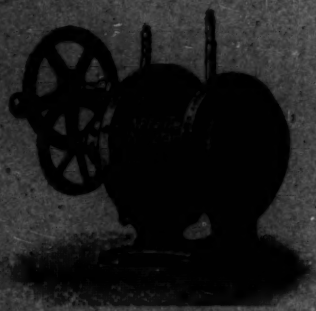
Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

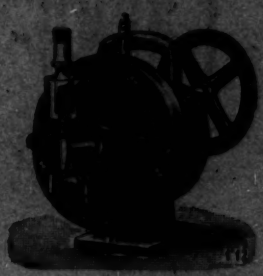
Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. — **System Gaede, D.R.P. angemeldet**



Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.



Vakummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

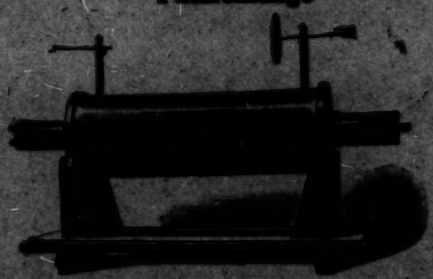
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrations-schaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!